

UNIVERSITÉ DE GENÈVE

Département de Chimie
minérale et analytique

FAÇULTÉ DES SCIENCES

Professeur W. HAERDI
Docteur J. BUFFLE

**Étude de l'adsorption des substances humiques
à diverses interfaces et application à leur dosage
par les méthodes polarographiques**

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences, mention chimique

par

André COMINOLI
de
GENÈVE

Thèse n° 1896

ZURICH

Juris Druck + Verlag AG

1978

UNIVERSITÉ DE GENÈVE

Département de Chimie
minérale et analytique

FACULTÉ DES SCIENCES

Professeur W. HAERDI
Docteur J. BUFFLE

**Étude de l'adsorption des substances humiques
à diverses interfaces et application à leur dosage
par les méthodes polarographiques**

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences, mention chimique

par

André COMINOLI
de
GENÈVE

Thèse n° 1896

ZURICH
Juris Druck + Verlag AG
1978

La faculté des sciences, sur le préavis de Messieurs W. HAERDI, professeur ordinaire et directeur de thèse, J. BUFFLE, chargé de cours (Dpt de chimie minérale et analytique) et W. STUMM, professeur (EPF Zürich)

autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

GENÈVE, le 30 novembre 1978

Le Doyen :

Thèse

---1896---

B. Levrat

Bernard LEVRAT



Les travaux reportés dans cette thèse ont été effectués dans les laboratoires du Département de Chimie minérale, analytique et appliquée de l'Université de Genève.

Je tiens à remercier tout particulièrement le Docteur Jacques BUFFLE. Les nombreux conseils qu'il m'a donnés, l'intérêt qu'il a porté à mes recherches et sa disponibilité sont pour beaucoup dans la réalisation de ce travail.

Mes remerciements s'adressent également au Professeur Werner HAERDI qui m'a donné la possibilité d'entreprendre cette thèse.

Je remercie le Professeur Werner STUMM de l'Institut fédéral pour l'aménagement, l'épuration et la protection des Eaux (EAWAG, Dübendorf) d'avoir accepté de faire partie du jury de thèse.

Je remercie enfin toutes les personnes qui, par leur collaboration technique ou simplement par leurs relations amicales, ont contribué à la réalisation de ce travail.





Digitized by the Internet Archive
in 2026

TABLE DES MATIERES

	INTRODUCTION	1
Chapitre I :	RESUME BIBLIOGRAPHIQUE	2
1.	Les substances humiques	2
1. 1.	Origine	2
1. 2.	Classification	3
1. 3.	Structure	4
1. 4.	Influence sur le milieu naturel	6
2.	Détermination des substances humiques	7
2. 1.	Méthodes diverses	7
2. 2.	Méthodes polarographiques	8
2. 3.	Discussion	9
3.	Accumulation des substances humiques à diverses interfaces	10
3. 1.	Interface mercure/eau	10
3. 2.	Interface air/eau	10
3. 3.	Interface résine/eau	11
3. 4.	Interface argile/eau	11
Chapitre II :	PARTIE EXPERIMENTALE	15
1.	Prélèvements et pré-traitements des substances humiques	15
2.	Nature des échantillons	15
3.	Appareillage et réactifs	18

Chapitre III :	ACCUMULATION DES ACIDES	20
	FULVIQUES AUX INTERFACES	
1.	Etude cinétique de l'adsorption des acides fulviques à l'interface mercure/eau	20
1.1.	Théorie	20
1.1.1.	Double couche	20
1.1.2.	Courant capacitif d'une électrode à gouttes de mercure tombantes avec adsorption spécifique. Equation générale	23
1.1.3.	Cas particuliers	26
1.1.3.1.	Processus contrôlé par la diffusion	27
	a) Adsorption forte	27
	b) Adsorption faible	28
1.1.3.2.	Processus contrôlé par la vitesse d'adsorption	28
	a) Méthode basée sur la mesure des paramètres cinétiques	28
	b) Méthode basée sur les valeurs à l'équilibre	32
1.2.	Résultats expérimentaux	34
1.2.1.	Conditions expérimentales	34
1.2.2.	Processus contrôlé par la diffusion	34
1.2.3.	Processus contrôlé par la vitesse d'adsorption. Méthodes basées sur la mesure des paramètres cinétiques et sur les valeurs à l'équilibre	36
1.3.	Discussion	41
2.	Etude à l'équilibre de l'adsorption des acides fulviques à l'interface mercure/eau	44
2.1.	Théorie	44
2.2.	Résultats expérimentaux	49
2.2.1.	Conditions expérimentales	49

2. 2. 2.	Courbes électrocapillaires	49
2. 2. 3.	Détermination de Γ_m et de la constante d'adsorption K	51
2. 2. 4.	Aspect thermodynamique de l'adsorption des acides fulviques à l'interface mercure/eau	53
3.	Etude à l'équilibre de l'adsorption des acides fulviques à l'interface air/eau	55
3. 1.	Théorie	55
3. 2.	Résultats expérimentaux	56
3. 2. 1.	Conditions expérimentales	56
3. 2. 2.	Variation de la tension superficielle de l'eau en fonction de la concentration des acides fulviques	56
3. 2. 3.	Aspect thermodynamique de l'accumulation des acides fulviques à l'interface air/eau	58
4.	Comparaisons et discussion des résultats de l'adsorption des acides fulviques aux différentes interfaces	59
4. 1.	Interface mercure/eau	59
4. 2.	Interface air/eau	61
4. 3.	Interface résine/eau	63
4. 4.	Hypothèses sur la structure des acides fulviques aux interfaces	64
Chapitre IV :	DETERMINATION POLAROGRAPHIQUE DES ACIDES FULVIQUES	66
1.	Principes des méthodes polarographiques	66
1. 1.	Polarographie normale	66
1. 2.	Polarographie impulsionnelle	67

1. 3.	Polarographie du type Kalousek	67
1. 4.	Polarographie à tension sinusoïdale surimposée	68
1. 5.	Suppression par les AF du maximum polarographique de la vague de réduction de l'oxygène	69
1. 6.	Schémas de la variation du potentiel en fonction du temps des méthodes polarographiques	70
2.	Résultats expérimentaux	71
2. 1.	Polarographie normale	71
2. 1. 1.	Balayages de potentiel	72
2. 1. 2.	Influence de certains paramètres expérimentaux	74
	a) pH	74
	b) Force ionique	75
2. 1. 3.	Conclusions	76
2. 2.	Polarographie impulsionnelle	77
2. 2. 1.	Balayages de potentiel	77
2. 2. 2.	Conclusions	79
2. 3.	Polarographie du type Kalousek	80
2. 3. 1.	Balayages de potentiel	80
2. 3. 2.	Conclusions	82
2. 4.	Polarographie AC	82
2. 4. 1.	Balayages de potentiel	82
2. 4. 2.	Influence de certains paramètres expérimentaux	84
	a) Fréquence	84
	b) pH	84
	c) Force ionique	86
2. 4. 3.	Etude comparative des propriétés d'adsorption d'acides fulviques de provenances diverses	87
2. 4. 4.	Propriétés d'adsorption d'acides fulviques de poids moléculaires différents	89
2. 4. 5.	Etude des propriétés d'adsorption de composés modèles d'acides fulviques	90

2. 4. 6.	Conclusions	96
2. 5.	Suppression par les AF du maximum polarographique de la vague de réduction de l'oxygène	97
2. 5. 1.	Polarogrammes du maximum de réduction de l'oxygène	97
2. 5. 2.	Influence de certains paramètres expérimentaux	100
	a) pH	100
	b) Force ionique	101
2. 5. 3.	Suppression par les AF du maximum de réduction de l'oxygène dans divers milieux	102
2. 5. 4.	Suppression du maximum de réduction de l'oxygène par des AF de provenances diverses	103
2. 5. 5.	Suppression par les AF du maximum de réduction de l'oxygène dans une solution saturée en oxygène	104
2. 5. 6.	Conclusions	107
2. 6.	Influence de la préconcentration des prélèvements d'eaux sur les propriétés d'adsorption des acides fulviques	107
3.	Bilan	109
Chapitre V [*] : ADSORPTION DES ACIDES FULVIQUES SUR LA KAOLINITE		111
1.	Introduction	111
2.	Théorie	112
3.	Conditions expérimentales	114
3. 1.	Pré-traitement de la kaolinite	114
3. 2.	Solutions	115

3. 3.	Mode opératoire	115
4.	Résultats expérimentaux	116
4. 1.	Etude de l'adsorption en fonction du temps	116
4. 2.	Etude de l'adsorption en fonction de la concentra- tion de la kaolinite	118
5.	Discussion	122
	RESUME	125
	BIBLIOGRAPHIE	128

INTRODUCTION

Jusqu'à présent, les techniques polarographiques n'ont guère été appliquées à la détermination des substances humiques. Ce manque d'intérêt est compréhensible dans la mesure où ces dernières ne sont pas réduites à l'électrode sous leur forme naturelle. Cependant, elles possèdent des propriétés tensio-actives qui sont à la base d'applications intéressantes en électrochimie, puisque la présence des substances humiques en solution provoque une déformation des courbes électrocapillaires et une variation plus ou moins grande du courant capacitif selon la technique polarographique envisagée.

Ces observations nous ont amenés à étudier tout d'abord l'adsorption des substances humiques à l'interface mercure/eau. L'étude cinétique de l'adsorption des substances humiques sur l'électrode à gouttes de mercure tombantes a été entreprise à partir des courbes courant - temps enregistrées en polarographie normale et l'étude à l'équilibre a été faite à partir des courbes électrocapillaires. Les résultats obtenus sont comparés ensuite avec ceux de l'étude d'adsorption des substances humiques à l'interface air/eau, étude effectuée avec un tensiomètre de du Nottly.

Dans une deuxième partie, nous avons testé les possibilités offertes par diverses techniques polarographiques pour doser les substances humiques grâce à leurs propriétés d'adsorption à l'interface mercure/eau.

Une de ces techniques a été appliquée en dernier lieu à une étude préliminaire de l'adsorption des substances humiques sur la kaolinite.

Chapitre I : RESUME BIBLIOGRAPHIQUE

Ce premier chapitre est consacré à quelques rappels sur l'origine, la classification et la structure des substances humiques. Un survol de la littérature permettra ensuite de connaître les diverses méthodes de détermination de ces composés organiques naturels ainsi que les études déjà faites de leur accumulation à plusieurs interfaces.

1. Les substances humiques

Les matières organiques naturelles présentes dans les eaux proviennent du métabolisme ou de la dégradation des organismes vivants. Elles forment un mélange très complexe que l'on peut diviser en deux groupes (1) :

- a) les substances non humiques, qui comprennent des composés dont la structure est souvent connue tels que les hydrates de carbone, les protéines, les acides aminés ou les graisses
- b) les substances humiques, qui sont des polyélectrolytes organiques, de couleur brune ou noire, dont les poids moléculaires varient de quelques centaines à plusieurs dizaines de millions. Leur structure exacte reste encore actuellement mal définie, quoiqu'un travail considérable ait déjà été fait dans ce domaine (1, 8, 9). L'importance des substances humiques dans la chimie du sol ou des eaux est due non seulement à leur réactivité, mais aussi à leur omniprésence.

1.1. Origine

Les substances humiques sont des produits de synthèse ou de dégra-

dation microbienne de la lignine, de la cellulose, des protéines et des lipides végétales et animales (3, 4). Le schéma proposé par Flaig (5) et donné dans la figure 1 donne une idée du processus de leur formation.

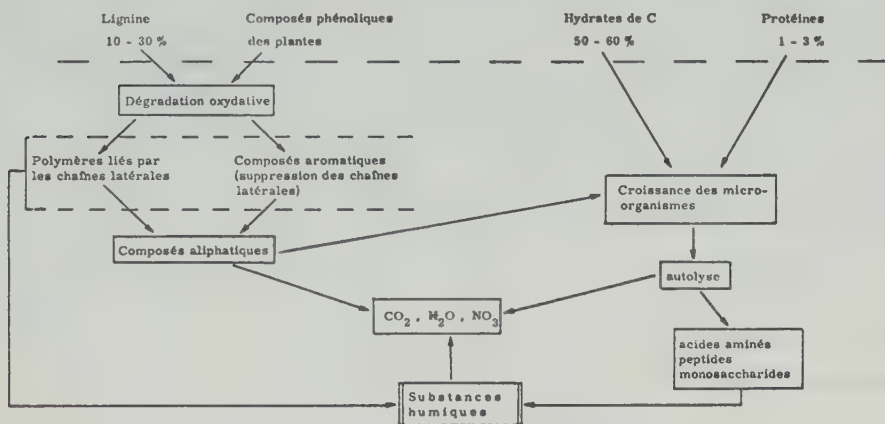


Figure 1 . Processus de formation des substances humiques selon Flaig (5).

1. 2. Classification

On divise généralement les substances humiques en trois groupes principaux :

- le premier comprend les composés solubles dans l'eau dans la plus grande partie de l'échelle de pH; ce sont les acides fulviques (AF), qui représentent souvent la fraction la plus importante des substances humiques totales dans les eaux naturelles (52).
- le deuxième groupe est constitué par les acides humiques (AH), composés solubles uniquement en milieu alcalin.

c) le troisième groupe contient la fraction des substances humiques insolubles dans les acides et les bases, appelée humine; selon Kononova (7), cette fraction est constituée par des acides humiques reliés par les constituants minéraux du sol.

1.3. Structure

La structure des substances humiques n'est pas connue avec précision. Schnitzer et Khan (1), Flaig (6), Kononova (7) ont présenté des modèles d'acides humiques comme des polymères aromatiques fortement enchaînés, riches en groupements carboxyliques, phénoliques et quinoniques. Parfois, des acides gras, des protéines et des polysaccharides ont été inclus dans les modèles.

Wershaw et coll. (8) ont proposé un modèle d'acide humique constitué d'une hiérarchie d'éléments structurels. Etant donné que les acides fulviques et les composés de l'humine semblent être reliés aux acides humiques, ce modèle peut donner également un aperçu de la structure chimique de ces deux composés. A l'échelon le plus bas, on distingue les molécules d'acide benzoïque et phénolique ainsi que les groupements quinoniques. Ces molécules sont reliées par des liaisons covalentes et forment des particules relativement petites ayant des poids moléculaires de l'ordre de quelques milliers ou moins. Les groupes de particules semblables sont unis par des liaisons covalentes ou non covalentes, donnant naissance à des agrégats homogènes. Le degré d'aggrégation est fonction du pH, de l'état d'oxydation des molécules et des ions métalliques présents dans le système. Ces agrégats homogènes sont rattachés les uns aux autres et forment des agrégats mixtes pouvant être reliés à des particules minérales dans les sols, ce qui conduit ainsi à la formation de plus grandes particules.

La figure 2 représente un modèle d'acide humique de poids moléculaire relativement faible, proposé par Stevenson (9), ainsi qu'un modèle d'acide fulvique selon Schnitzer (1).

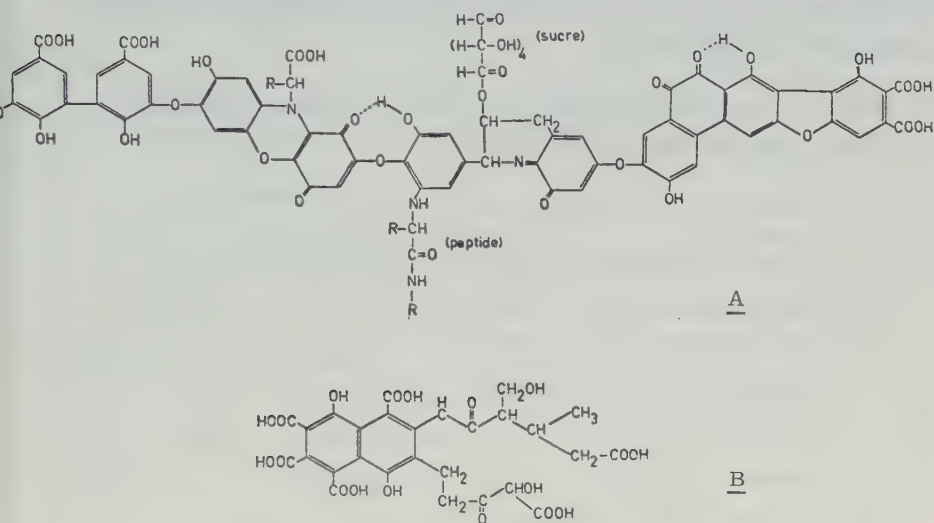


Figure 2 . Modèles d'acide humique A selon Stevenson (9) et d'acide fulvique B selon Schnitzer (1).

A partir de ces modèles, on remarque que les acides fulviques et humiques sont formés essentiellement d'un squelette de noyaux aromatiques plus ou moins condensés (déterminant les propriétés physiques) sur lesquels sont fixés des groupements phénoliques et carboxyliques (déterminant les propriétés chimiques). On relève que les acides fulviques se différencient des acides humiques par :

- un poids moléculaire beaucoup plus faible
- une diminution de la teneur en carbone, compensée par une augmentation correspondante de la teneur en oxygène

- une augmentation des groupements -COOH , représentant la plus grande partie de l'augmentation totale en oxygène.

De ces différences structurelles résulte une densité de charge plus élevée pour les molécules d'acides fulviques, ce qui augmente leurs propriétés hydrophiles (10).

Le tableau I regroupe grossièrement les principales caractéristiques des acides humiques et fulviques (3).

PROPRIETES	ACIDES FULVIQUES	ACIDES HUMIQUES
Couleur.	jaune-clair	brun-noir
Poids moléculaire	250 - 10000	$10^4 - 10^6$
Carbone aromatique (%)	60	—
Composition élémentaire (%)	C	42 - 52
	O	45 - 47
	H	3 - 6
	N	1 - 2
Distribution de l'oxygène % d'O	Carboxyle	55 - 65
	Phénolique	10 - 30
	Alcoolique	10 - 15
	Carbonyle	5 - 10
	Méthoxyle	1 - 2

Tableau I . Caractéristiques principales des acides humiques et fulviques.

1.4. Influence sur le milieu naturel

Les substances humiques augmentent sensiblement la fertilité des sols (2). Leur effet bio-régulateur se manifeste entre autre au niveau de :

- la structure des sols en s'adsorbant sur les argiles, ce qui favorise l'agglomération des particules minérales et par là augmente le degré d'aération des sols (cf. chapitre I §3.4.)
- la disponibilité des composés minéraux vitaux ou toxiques (éléments traces), l'aptitude des substances humiques à former des

complexes stables avec les ions métalliques hydratés ou déjà engagés dans des complexes avec d'autres ligands étant tout à fait remarquable (11)

- la rétention d'humidité par le sol, les groupements hydrophiles permettant l'emprisonnement des molécules d'eau (10).

2. Détermination des substances humiques

2.1. Méthodes diverses

Quel que soit le mode d'extraction, de purification, de séparation ou de fractionnement des acides humiques et fulviques, la spectrophotométrie dans l'ultraviolet est la méthode de détermination la plus largement utilisée (12 - 19, 53). La densité optique des solutions de substances humiques augmente de façon continue entre 400 et 200 nm, l'absorption étant vraisemblablement due d'abord aux groupements phénoliques, mais aussi aux composés benzène-carboxyliques et polycycliques aromatiques (20). Si les spectres ne présentent pas de pics, ils permettent de déceler parfois l'existence d'un léger épaulement entre 300 et 260 nm (12, 21). La limite de sensibilité et de reproductibilité de la méthode est de l'ordre de 1 mg de AF par litre de solution. Cette méthode a l'avantage de permettre des mesures rapides (p. ex. travail de routine).

Les autres techniques sont moins répandues. Citons la méthode oxydative au permanganate, utilisée par Wilson (22), Klapper et coll. (23), Obenaus (24), Varshal (25). Des dosages par fluorescence ont été faits par Müller-Wegener (26) ainsi que dans nos laboratoires (53). Berka et coll. (27) ont utilisé une méthode de détermination des acides humiques basée sur une titration conductométrique. Irimescu

et coll. (28) ont employé une méthode turbidimétrique basée sur la formation de suspension d'humate de plomb. Mentionnons également que l'utilisation d'un appareil dosant le carbone organique total (COT) permet de déceler des concentrations de AF proches du milligramme par litre.

2.2. Méthodes polarographiques

Les substances humiques ne sont pas réductibles sur l'électrode à gouttes de mercure comme le soulignent Kolthoff (29), Oriov (30), Zyrin (31) et Lucena - Conde (32). Tokuoka et Ruzicka (33) relatent que les acides humiques (Acidum humicum, Merck) ne sont pas réduits à la cathode; en revanche, ces auteurs observent une vague de réduction à -1.4 v (électrode de réf. NCE) en milieu alcalin de l'acide hymatomélanique extrait à partir des acides humiques par EtOH 95%.

Certains auteurs mentionnent avoir observé une activité polarographique des substances humiques à la suite d'un pré-traitement. Par exemple, Cody et coll. (34) ont traité à chaud des échantillons d'acides humiques avec de l'acide nitrique concentré. Ils observent alors trois vagues de réduction (-0.63 V; -1.45 V; -1.68 V; électrode de réf. SCE), la première étant la plus persistante et provenant vraisemblablement de la réduction des groupes nitro introduits lors du pré-traitement. L'action oxydante de HNO_3 peut aussi former des groupements du type cétonique ou quinonique capables d'être réduits à l'électrode. Sil'chenko et coll. (35) observent également une activité polarographique des acides fulviques étudiés, le potentiel des vagues de réduction variant en fonction de la nature de l'électrolyte de base. La dépendance de la hauteur de la vague de réduction située à -1.08 V (électrode de réf. nappe de mercure) en milieu HCl 0.05 M sur la concentration des AF est linéaire dans le domaine 10^{-4} à 10^{-2} %.

Eberle et coll. (36, 37) ont utilisé la polarographie impulsionnelle pour doser des acides humiques préalablement transformés en leurs dérivés nitro par traitement avec NaNO_2 à 50°C pendant 20 minutes. A pH 4.6, le pic de réduction est situé à -0.57 V (électrode de réf. SCE) et le courant mesuré est proportionnel à la concentration des acides humiques entre 0 et 40 mg/l .

Lucena - Conde et coll. (32) mentionnent que les acides humiques, fulviques et hymatomélaniques ne sont pas réduits à l'électrode, mais qu'ils suppriment les maxima polarographiques; ces auteurs proposent d'utiliser un coefficient de semi-suppression qui est défini comme la concentration d'une substance nécessaire pour réduire de 50 % la hauteur d'un maximum polarographique. D'après les effets sur le maximum de l'oxygène, ces coefficients sont de 0.4, 4.0 et 85 mg/l pour les fractions humiques, hymatomélaniques et fulviques respectivement.

2. 3. Discussion

Il ressort de la littérature qu'un pré-traitement des substances humiques est indispensable pour que celles-ci soient réduites à l'électrode. Les conditions dans lesquelles se déroule ce pré-traitement sont souvent dures; il est alors possible que les substances humiques subissent une dénaturation partielle au cours de cette opération. Nous avons alors recherché une autre possibilité d'application de certaines techniques polarographiques dans l'étude des substances humiques proprement dites sans devoir modifier la structure naturelle de ces dernières.

Ces recherches nous ont amenés à étudier principalement l'accumulation de ces polyélectrolytes naturels à l'interface mercure/eau, mais également aux interfaces air/eau et argile/eau afin d'avoir une plus large idée du comportement des substances humiques aux interfaces.

3. Accumulation des substances humiques à diverses interfaces

3.1. Interface mercure/eau

Il n'existe pas de référence dans la littérature traitant de l'adsorption des substances humiques à l'interface mercure/eau ou de l'adsorption de celles-ci sur l'électrode à gouttes de mercure utilisée en polarographie. Les auteurs des diverses publications mentionnées dans le paragraphe 2.2. précédant ont souligné soit l'absence, soit l'existence de vagues de réduction des substances humiques.

3.2. Interface air/eau

Chen et Schnitzer ont publié récemment les résultats des mesures de tension superficielle de solutions aqueuses de substances humiques extraites de sols (10). Après avoir séparé les acides humiques des acides fulviques, ces auteurs ont mesuré la variation de la tension superficielle selon la montée de la solution dans un capillaire. Ils ont observé une diminution de type hyperbolique de la tension superficielle des solutions contenant les AF à pH 3.20, la valeur minimale tendant asymptotiquement vers 47.2 dynes/cm lorsque la concentration est plus grande que 20 gr/l; pour les solutions contenant les AH, la diminution de la tension superficielle est linéaire en milieu pH 7.0 et tend vers une valeur minimale de 52.0 dynes/cm atteinte dès 30 gr/l.

3.3. Interface résine/eau

Mantoura et Riley (19) ont étudié l'adsorption des acides humiques sur une résine macro-réticulaire constituée essentiellement de polystyrène (Amberlite XAD - 2). Ces acides humiques sont extraits de tourbe; ils ont un poids moléculaire moyen de quelque 21000; les solutions, de concentration 0,1 à 22 μ M, acidifiées à pH 2.20 et de force ionique inférieure à 10^{-3} M, sont agitées avec la résine (4gr/l) pendant 24 h. à 21° C. La constante d'adsorption à l'équilibre, K, déterminée à partir de l'isotherme de Langmuir, est de $6.0 \cdot 10^4$ l/mole.

3.4. Interface argile/eau

L'adsorption des substances humiques sur les argiles est d'une importance considérable dans l'écosystème des sols puisque 52 à 98 % du carbone organique total s'y trouve sous forme de complexes organo-argileux (38). Selon Greenland (39), la formation de ces complexes entraîne une modification des propriétés du sol dont les conséquences peuvent être essentielles pour le développement des organismes vivants.

Les mécanismes d'adsorption des substances humiques sur les argiles sont plus ou moins bien compris. La matière organique présente dans les sols porte généralement une charge négative tout comme les particules d'argile. Par conséquent, l'adsorption ne peut se produire que si des cations polyvalents et échangeables sont présents à la surface de l'argile (p. ex. Ca^{++} , Al^{+++} , Fe^{+++}) (40). En milieu $\text{pH} < 8$, certains de ces cations peuvent former rapidement des complexes polyhydroxylés portant une charge positive avec lesquels les acides fulviques ou humiques peuvent

s'associer par simple attraction coulombienne ou par formation de complexes. Dans le premier cas, l'adsorption de l'anion organique est alors facilement réversible par échange avec des ions Cl^- ou NO_3^- ou en augmentant la valeur du pH du milieu ($\text{pH} > 8$) (41).

Dans le deuxième cas, l'anion organique pénètre dans la sphère de coordination d'un atome de fer ou d'aluminium à la surface de l'hydroxyde, l'adsorption étant maximale au pH correspondant à la valeur de pK de l'espèce acide formée par l'anion. Etant donné que de nombreux acides carboxyliques sont de forts ligands des ions Fe^{+++} et Al^{+++} , on peut s'attendre à ce que les substances humiques participent à ce type de réaction. La liaison entre l'oxyde et la molécule organique sera d'autant plus forte que le nombre de groupements $-\text{COO}^-$ ou autres participant à la réaction est grand.

Les substances humiques s'adsorbent également sur le quartz et la silice, quoique ces oxydes ne possèdent pas de cations échangeurs. Ces composés forment des liaisons hydrogène avec l'eau et les matières humiques, et les interactions de type non coulombien peuvent être importantes.

Il faut relever que dans le cas des argiles telle que la montmorillonite, l'adsorption n'est pas limitée aux surfaces extérieures : une adsorption interlamellaire peut aussi avoir lieu; ce processus est alors accompagné d'une augmentation de l'espace interlamellaire de base de l'argile (42).

Evans et Russel (43) ont étudié l'adsorption d'acides humiques et fulviques sur la bentonite. Ces auteurs relèvent qu'une faible proportion du carbone organique total est adsorbé sur l'argile: elle est de 20 % pour les acides humiques et de 23 % pour les acides fulviques en milieu acide. L'adsorption est rapide, le 90 % de la réaction se déroulant durant la première heure de contact.

Les isothermes d'adsorption sont identiques à 17° et 35° C.

Kodama et Schnitzer (44) ont constaté que la quantité d'acides fulviques adsorbée par la kaolinite, la muscovite et la sépiolite, argiles ne permettant pas une adsorption interlamellaire, diminue avec l'augmentation du pH du milieu et augmente avec la concentration des acides fulviques dans le système : environ 1 % de la concentration totale des AF (7.5 gr/l) est adsorbé sur la kaolinite (2 gr/l, surface spécifique 11 m²/gr) à pH 2.50 et 0.6 % à pH 6.50; à pH 2.50, la quantité de AF adsorbé passe de 0.4% pour 12.5 mg de AF ajouté à 10 ml de solution, à 1 % pour 75 mg.

Selon Tan (45), seule la fraction à faible poids moléculaire (1000 à 5000) des acides humiques est adsorbée par la kaolinite ou la bentonite.

Banerjee (46) s'est intéressé à l'importance des cations métalliques sur la bentonite pour la formation des complexes organo-argileux. Les liaisons qui se forment sont plus fortes à pH 8.0 en présence d'ions Fe⁺⁺⁺ qu'en présence d'ions Ca⁺⁺, les ions Al⁺⁺⁺ ayant un effet intermédiaire.

Valla et coll. (47) ont constaté également que la montmorillonite sous forme Fe⁺⁺⁺ fixe plus fortement les acides humiques que sous forme H⁺ ou Ca⁺⁺ à 30° C.

Les isothermes d'adsorption obtenus par Theng (48) pour l'adsorption des acides fulviques marqués au ¹⁴C sur la montmorillonite montrent aussi l'importance des ions Fe⁺⁺⁺.

L'étude de l'adsorption des acides humiques d'origine marine sur différentes argiles de sédiments marins a été entreprise par Rashid et coll. (49). Ces auteurs ont montré que l'adsorption augmente avec la force ionique de la solution. Dans un milieu correspondant à celui des eaux douces, les argiles (chlorite, illite, kaolinite, et sédiments naturels) dont la taille des particules est < 4 μ adsor-

bent moins de 0.4 % des AH alors qu'en milieu NaCl 3.5 % (eau de mer, p.ex.) ces argiles en adsorbent plus de 2.5 %.

Les résultats publiés par Tan (50) et Schnitzer et Kodama (51) révèlent que les acides fulviques attaquent progressivement la structure des argiles et les décomposent partiellement. Ces auteurs ont en effet observé une augmentation de la concentration d'ions Fe^{+++} , Al^{+++} , Mg^{++} , K^+ et Si^{+4} dans le surnageant de solutions d'acides fulviques en contact avec diverses argiles. Cette augmentation de concentration résulte de la mise en solution des complexes Me-AF dont la stabilité est suffisamment grande pour dissocier l'ion Me^{+n} de la particule minérale.

Chapitre II : PARTIE EXPERIMENTALE

1. Prélèvements et pré-traitements des substances humiques

Les substances humiques analysées étaient en solution dans des eaux naturelles (53). L'eau est récoltée dans des bidons en polyéthylène soigneusement lavés à l'eau déminéralisée au préalable, filtrée sur papier filtre, puis concentrée par congélation (81); elle est ensuite conservée à 4⁰ C. Une flocculation lente peut se produire durant les premières semaines, mais elle ne représente jamais plus de 20 à 30 % des matières organiques totales.

Des études par ultrafiltration ont montré (52) que la plupart des substances humiques contenues dans les eaux naturelles ont des poids moléculaires inférieurs à 25000. Il est alors vraisemblable que les acides fulviques (ou AF) constituent la majeure partie des substances humiques récoltées.

C'est la raison pour laquelle il ne sera fait mention par la suite que des propriétés des acides fulviques (plutôt que acides humiques et fulviques).

Avant chaque expérience, l'eau concentrée est filtrée sur filtre Schleicher et Schuell de porosité 0.2 μ , puis décarbonatée en abaissant le pH à 2.90 avec HClO₄ 1M tout en maintenant un courant d'azote dans la solution. Le pH est ensuite amené à la valeur désirée avec NaOH dilué. Sauf indication contraire, la force ionique de l'eau concentrée est ajustée à 0.1 M avec KNO₃ avant de la diluer avec la solution d'électrolyte de base (KNO₃ 0.1 M).

2. Nature des échantillons

La majorité des résultats expérimentaux a été obtenue avec l'eau

de la Mare aux Evées n° 50 a (53). D'autres échantillons ont été également prélevés en vue de comparer les propriétés d'adsorption des acides fulviques de provenances diverses (cf. chapitre IV, § 2.4.3. et § 2.5.4.). La nature de ces échantillons est décrite dans le tableau II. La numérotation de ces eaux correspond à celle qui est donnée dans la référence 53.

Eau n°	Localisation	Nature	Date du prélèvement	Végétation	Terrain	Altitude
1	Bas-Zafre (Zafre)	rivière (	début 1974	galerie forestière	argileux	300 m
2	"	rivière (Lukaya)	"	savane	latéritique	300 m
3	"	fleuve (Zafre)	"	forêt équatoriale	argileux	300 m
10	Messery/Douvaine Hte Savoie (F)	eau stagnante dans clairière marécageuse	11. 1976	prairie (hêtres)	moraine	425 m
11	"	ruisseau	11. 1976	sous-bois (hêtres)	moraine	425 m
22	Châtel-St-Denis (FR)	lac (extrémité nord)	11. 1976	herbes, joncs	molasse	820 m
24	Les Bugnons/Romansens. Bulle (FR)	étang	11. 1976	herbes, joncs, bouleaux, sapins	moraine tourbeuse	950 m
31b	Genolier/Nyon (VD)	Lac Vert	11. 1977	laiches, hêtres	tourbeux	555 m
32b	Les Rousses/Jura (France)	ruisseau sur terrain marécageux	11. 1977	laiches, sphagnes	tourbeux	1058 m
41a	Bois des Lattes/Les - Ponts-de-Martel (NE)	eau de ruissellement de tourbière	11. 1976	pins, bouleaux	tourbe	995 m
41b	"	"	11. 1977	"	"	"
50a	Brolles/Fontainebleau (F)	étang (Mare aux Evées)	12. 1976	forêt de feuillus, joncs, mousses	argileux	100 m
50b	"	"	4. 1977	"	"	"
F ₃	extraits aqueux d'épines de mélèze					
F ₄	extraits aqueux de feuilles de châtaignier					

Tableau II. Nature des prélèvements d'eaux.

L'analyse de l'eau concentrée de la Mare aux Evées est présentée dans le tableau III.

Eau n°	D. O.	λ_m^{em} (nm)	λ_m^{ex} (nm)	F	COT (mg/l)	Fe (III)	Al (III)	Si (IV)	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Cu ⁺⁺	Zn ⁺⁺	Pb ⁺⁺
						(concentrations exprimées en $\mu M/l$)							
50a	8.1	430	350	321.6	402	50	20	2640	4000	1800	5.0	0.8	2.6
50b	8.9	450	350	222.5	468	—	—	940	1880	850	—	—	—

Tableau III . Analyse de l'eau concentrée de la Mare aux Evées.

Les mesures de densité optique (D. O.) ont été faites à 285 nm sur un appareil Beckman DBG et celles de fluorescence, F, avec un appareil Perkin Elmer 204. λ_m^{em} et λ_m^{ex} représentent respectivement les longueurs d'onde d'émission et d'excitation. Les mesures de COT ont été effectuées sur un appareil Oceanographic International. Finalement, le dosage des ions a été fait par absorption atomique sur un appareil PYE-UNICAM SP 1900 (53).

Remarque : Bien que les eaux étudiées contiennent un mélange de composés de poids moléculaires différents, nous avons parfois exprimé la concentration des acides fulviques en mole/l en choisissant de façon arbitraire un poids moléculaire de 1000 pour les acides fulviques. Ce choix est basé sur d'autres études effectuées avec les mêmes eaux et est raisonnable dans la mesure où la majorité des matières organiques contenues dans ces eaux ont des poids moléculaires compris entre quelques centaines et quelques milliers (52, 53). Il nous a semblé en effet préférable d'exprimer les constantes d'adsorption dans des unités permettant d'effectuer des comparaisons avec les valeurs proposées dans la littérature.

3. Appareillage et réactifs

Le tableau IV regroupe l'appareillage utilisé en polarographie ainsi que les caractéristiques des capillaires.

Techniques polarographiques	Polarographe	Temps de goutte (sec)	Débit de mercure (mgr/sec)
Polarographie normale			
a) étude cinétique et courbes électrocapillaires	PAR Model 170	27	0.179
b) dosage quantitatif des AF	"	4.7	1.59
c) suppression du maximum de réduction de l'oxygène	"	2.2	3.30
Polarographie impulsionnelle	Tacussel UAP4	8.0 (frappeur)	0.53
Polarographie du type Kalousek	Metrohm E 506	3.0 (frappeur)	1.53
Polarographie AC	PAR Model 170	5.2	1.31

Tableau IV . Appareillage polarographique utilisé.

Tous les potentiels sont exprimés par rapport à l'électrode de référence $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl sat}/\text{KNO}_3$ 0.1 M/solution. Toute modification de celle-ci est indiquée dans le texte.

Les valeurs de pH ont été mesurées au moyen d'une électrode combinée Metrohm EA 125, branchée sur un pH-mètre Metrohm E 603.

Le tensiomètre utilisé pour déterminer la tension superficielle à l'interface air/eau a été mis à notre disposition par le Dr J. -J. Schaer du Département de Chimie physique de l'Université de Genève.

Les calculs aboutissant à la détermination de la constante d'adsorption à l'interface mercure/eau ont été effectués sur ordinateur UNIVAC 1108 et les graphiques tracés sur traceur BENSON 1751.

L'eau déminéralisée a été utilisée dans toutes les expériences.

Les réactifs sont des produits Merck de pureté "pro analysi".

L'azote employé pour chasser l'oxygène dissous dans les solutions est garanti à 99.995 % par la Maison Bertholet SA, Genève.

Sauf indications contraires, la température expérimentale est de 25 ± 0.5 °C.

Chapitre III : ACCUMULATION DES ACIDES FULVIQUES AUX INTERFACES

1. Etude cinétique de l'adsorption des acides fulviques à l'interface mercure/eau

Il a été fait mention précédemment (cf. chapitre I, § 2.2.) que les AF ne sont pas réductibles en polarographie sous leur forme naturelle. Cependant, nous verrons qu'ils s'adsorbent sur l'électrode à gouttes de mercure, ce qui modifie la structure de la double couche et provoque une variation de la charge de l'électrode et donc de la capacité différentielle de cette dernière, modifiant par là le courant capacitif.

Avant d'introduire le traitement cinétique théorique, nous rappellerons brièvement les grandes lignes des modèles de double couche développés par Grahame (54), Conway (55), Devanathan et Tilak (56), Devanathan, Bockris et Müller (57).

1.1. Théorie

1.1.1. Double couche

Lorsque deux phases non miscibles sont mises en contact l'une avec l'autre, on observe deux types de phénomènes pouvant se produire simultanément à l'interface :

- un transfert de particules (et de charges si les particules sont chargées) d'une phase à l'autre
- la formation à l'interface d'une zone possédant une structure propre, dépendant des propriétés et de la composition des deux phases en question.

C'est le cas, par exemple, d'une électrode à gouttes de mercure plongée dans une solution d'électrolyte indifférent. Si le potentiel de l'électrode est tel que sa charge est nulle, la répartition des ions à la surface de l'électrode est la même qu'au coeur de la solution. Il n'en est plus de même si l'électrode est chargée.

Notamment, si l'électrode est chargée positivement, il y a accumulation d'ions négatifs à l'interface, côté solution. L'ensemble de la couche positive de l'électrode et de la couche négative de la solution forme un condensateur appelé aussi double couche. Les ions situés dans le plan de Helmholtz, c'est-à-dire à la distance de moindre approche a des ions hydratés, forment la couche compacte alors que ceux qui sont situés à une distance $x > a$ forment la couche diffuse.

En plus des ions hydratés attirés électrostatiquement vers l'électrode, d'autres peuvent être adsorbés de façon spécifique après avoir subi une déshydratation. L'adsorption peut être due à une réaction chimique entre la particule et l'électrode, mais bien souvent, elle est de nature purement électrostatique.

Ces ions adsorbés sont situés dans le plan interne de Helmholtz.

La figure 3 donne une idée des gradients de potentiel créés par la double couche selon l'intensité de l'adsorption (54).

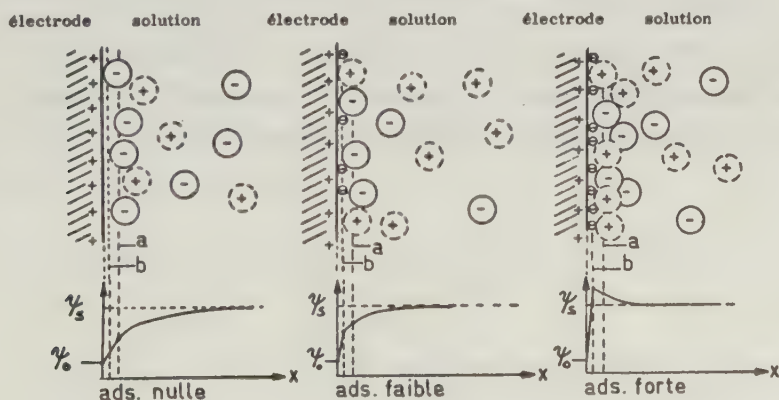


Figure 3 . Gradients de potentiel existant à l'interface électrode/solution pour différentes intensités d'adsorption.

a = plan externe de Helmholtz

b = plan interne de Helmholtz

ψ_0 = potentiel de l'électrode

ψ_s = potentiel de la solution

Le modèle le plus réaliste de la double couche est celui de Bockris (57). Ce modèle tient compte en outre de l'existence à la surface du solide d'une couche monomoléculaire de solvant dont les dipôles sont fortement orientés si l'électrode est très chargée. Comme dans le modèle avec adsorption forte, seuls les ions déshydratés ou des molécules dissoutes, polaires et peu solvatées peuvent pénétrer dans le plan interne de Helmholtz.

La double couche se comporte donc comme un condensateur plan et est caractérisée par une capacité différentielle, exprimée par unité de surface :

$$C_d = \frac{d(-q)}{dE} \quad \underline{1}$$

où $(-q)$ est la charge de la partie "solution" de la double couche.

La capacité globale peut être séparée en deux capacités provenant l'une de la couche compacte (C_1) et l'autre de la couche diffuse (C_2) :

$$\frac{1}{C_d} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad \underline{2}$$

Dans les cas où il y a adsorption spécifique, le traitement mathématique complet tient compte de la couche d'ions adsorbés en ajoutant une troisième capacité en série aux deux premières :

$$\frac{1}{C_d} = \frac{1}{C_{ads}} + \frac{1}{C'_1} + \frac{1}{C'_2} \quad \underline{3}$$

La charge q de l'électrode est alors reliée au potentiel imposé E par :

$$q = C_d \cdot (E - E_s) \cdot S \quad \underline{4}$$

où E_s est le potentiel chimique de la solution étudiée.

Le courant qui passe dans ce condensateur est

$$i_c = \frac{d q}{d t} \quad \underline{5}$$

$$= C_d \cdot S \cdot \frac{d (E - E_s)}{d t} + C_d \cdot (E - E_s) \cdot \frac{d S}{d t} + S \cdot (E - E_s) \cdot \frac{d C_d}{d t} \quad \underline{5'}$$

Ainsi, toute variation de potentiel, de la surface ou de la capacité du condensateur provoque l'apparition d'un courant de charge i_c appelé aussi courant capacitif. Celui-ci n'implique pas un passage d'électrons dans l'interface électrode/solution, mais correspond uniquement à une modification du nombre de charges au niveau de la double couche.

1. 1. 2. Courant capacitif d'une électrode à gouttes de mercure tombantes avec adsorption spécifique. Equation générale.

En admettant que la charge q de l'électrode varie linéairement avec le taux de recouvrement θ lors de l'adsorption des AF sur l'électrode, nous avons (58a) :

$$q = \theta \cdot q_{\theta=1} + (1 - \theta) \cdot q_{\theta=0} \quad \underline{6}$$

$$= \theta \cdot (q_{\theta=1} - q_{\theta=0}) + q_{\theta=0} \quad \underline{6'}$$

$$\text{où } \theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_m} = \frac{\text{concentration de surface de substance adsorbée}}{\text{concentration de surface à saturation}}$$

En admettant que l'équilibre est atteint après la formation d'une couche monomoléculaire de particules s'adsorbant, alors $0 \leq \theta \leq 1$.

En combinant les équations 5 et 6' :

$$i_c = \frac{d [\theta (q_{\theta=1} - q_{\theta=0})]}{d t} + \frac{d q_{\theta=0}}{d t} \quad \underline{7}$$

Si $i_c^0 = \frac{d q_{\theta=0}}{d t}$ est le courant capacitif enregistré en l'absence

de molécules s'adsorbant à l'électrode, alors l'équation 7 devient après développement :

$$i_c - i_c^0 = (q_{\theta=1} - q_{\theta=0}) \cdot \frac{d \theta}{d t} + \theta \cdot \left[\frac{d q_{\theta=1}}{d t} - \frac{d q_{\theta=0}}{d t} \right] \quad \underline{7'}$$

Sans adsorption, la charge de l'électrode est donnée par (58a) :

$$q_{\theta=0} = 0.85 \cdot m^{2/3} \cdot t^{2/3} \cdot C_d^0(E) \cdot (E - E_s) \quad \underline{8}$$

où $0.85 \cdot m^{2/3} \cdot t^{2/3}$ = surface de l'électrode (cm^2)
 m = débit de mercure (g/sec)
 t = temps de goutte (sec)
 $C_d^0(E)$ = capacité différentielle mesurée au potentiel E sans adsorption

Lorsque l'électrode est totalement recouverte ($\theta = 1$), l'équation 8 devient :

$$q_{\theta=1} = 0.85 \cdot m^{2/3} \cdot t^{2/3} \cdot C_d(E) \cdot (E - E^*) \quad \underline{9}$$

où $(E - E^*) = (E - (E^* - E_s) - E_s)$
 $= (E - \Delta E^* - E_s)$

E^* = potentiel de charge nulle lorsque $\theta = 1$
 $C_d(E)$ = capacité différentielle mesurée au potentiel E avec adsorption

Sans adsorption, le courant capacitif à potentiel constant est donné par :

$$i_c^0 = \frac{d q_{\theta=0}}{d t} = \frac{d \left[C_d^0(E) \cdot (E - E_s) \cdot 0.85 \cdot m^{2/3} \cdot t^{2/3} \right]}{d t}$$

$$= 0.85 \cdot 2/3 \cdot m^{2/3} \cdot C_d^0(E) \cdot (E - E_s) \cdot t^{-1/3} \quad \underline{10}$$

Pratiquement, seule la variation du courant i_c^0 est déterminée avec précision. D'où :

$$i_c^0 = k \cdot t^{-1/3} + i_k^0 \quad \underline{10'}$$

où k = constante pour un potentiel donné

i_k^0 = constante reliée au zéro du galvanomètre

Dans le deuxième membre de l'équation 7' , $\left[\frac{d q_{\theta=1}}{d t} - \frac{d q_{\theta=0}}{d t} \right]$

est obtenu par différence entre 2 équations analogues à l'équation 10 :

$$\left[\frac{d q_{\theta=1}}{d t} - \frac{d q_{\theta=0}}{d t} \right] = 0.85 \cdot 2/3 \cdot m^{2/3} \cdot C_d(E) \cdot (E - E^*) \cdot t^{-1/3} -$$

$$- 0.85 \cdot 2/3 \cdot m^{2/3} \cdot C_d^0(E) \cdot (E - E_s) \cdot t^{-1/3} \quad \underline{11}$$

En remplaçant les équations 8, 9, 10 et 11 dans l'équation 7', nous obtenons :

$$i_c = i_c^o + 0.85 \cdot m^{2/3} \cdot t^{-1/3} \left[\Delta C_d(E) \cdot (E - E_s) - C_d(E) \cdot \Delta E^* \right] \cdot \left[\frac{d\theta}{dt} \cdot t + 2/3 \cdot \theta \right] \quad \underline{12}$$

En combinant les équations 12 et 10' et en tenant compte du fait que, à potentiel constant, le terme

$$C_F = 0.85 \cdot m^{2/3} \cdot \left[\Delta C_d(E) \cdot (E - E_s) - C_d(E) \Delta E^* \right]$$

est une constante du système, nous avons finalement l'équation générale du courant capacitif d'une électrode à gouttes de mercure tombantes avec adsorption spécifique :

$$i_c - k \cdot t^{-1/3} = i_k^o + C_F \left[\frac{d\theta}{dt} + \frac{2}{3} \frac{\theta}{t} \right] \cdot t^{2/3}$$

13

La constante k a été définie dans l'équation 10'; sa valeur est donnée par la pente du graphique $i_c^o = f(t^{-1/3})$ tracé pour un potentiel donné, en enregistrant les courbes courant - temps pour la solution d'électrolyte de base ne contenant pas de particules s'adsorbant sur l'électrode.

1. 1. 3. Cas particuliers

Pour pouvoir résoudre l'équation 13, il faut connaître la fonction $\theta = f(t)$, c'est-à-dire la nature du processus limitatif de vitesse pour l'adsorption des AF sur l'électrode.

Principalement, deux cas limites peuvent être envisagés :

- 1) la vitesse d'adsorption est très grande et le processus est limité par la diffusion des AF en solution
- 2) la vitesse d'adsorption est très faible et contrôle la cinétique globale.

Ces deux cas sont traités dans la référence 58a.

1. 1. 3. 1. Processus contrôlé par la diffusion

a) Adsorption forte

Si l'équilibre d'adsorption est suffisamment déplacé pour que toute molécule de AF arrivant à la surface soit immédiatement adsorbée. on a (55) :

$$\Theta = \frac{1}{1.85 \cdot 10^6} \cdot \frac{|AF|}{\Gamma_m} \cdot \sqrt{\frac{t}{D_{AF}}} \quad 14$$

où D_{AF} = coefficient de diffusion des AF

$|AF|$ = concentration des AF

d'où

$$\begin{aligned} \left[\frac{d\Theta}{dt} + \frac{2}{3} \cdot \frac{\Theta}{t} \right] &= \frac{1}{2 \cdot 1.85 \cdot 10^6} \cdot \frac{|AF|}{\Gamma_m} \cdot \frac{t^{-1/2}}{\sqrt{D_{AF}}} + \\ &+ \frac{2}{3 \cdot 1.85 \cdot 10^6} \cdot \frac{|AF|}{\Gamma_m} \cdot \frac{t^{-1/2}}{\sqrt{D_{AF}}} \\ &= 6.30 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{|AF|}{\Gamma_m} \cdot \frac{1}{\sqrt{D_{AF} \cdot t}} \quad 15 \end{aligned}$$

et l'équation 13 vaut :

$$i_c - k \cdot t^{-1/3} = i_k^o + 6.30 \cdot 10^{-7} \cdot C_F \cdot \frac{|AF|}{\Gamma_m} \cdot \frac{t^{1/6}}{\sqrt{D_{AF}}} \quad \underline{13a}$$

Si les acides fulviques s'adsorbent fortement sur l'électrode à gouttes de mercure et si le processus est contrôlé par la diffusion, alors le graphique $i_c - k \cdot t^{-1/3} = f(t^{1/6})$ doit être une droite.

b) Adsorption faible

Si l'adsorption n'est pas très forte et que la concentration des AF n'est pas nulle à la surface de l'électrode, le traitement mathématique devient rapidement compliqué. Cependant, Brdicka (59) a montré que, pour des valeurs des paramètres Γ_m et D semblables à ceux correspondant aux AF, l'équilibre d'adsorption est atteint en moins d'une seconde.

1. 1. 3. 2. Processus contrôlé par la vitesse d'adsorption

a) Méthode basée sur la mesure des paramètres cinétiques

Dans ce cas, on peut montrer (60) que :

$$\left[\frac{d\theta}{dt} + \frac{2}{3} \cdot \frac{\theta}{t} \right] = \frac{k_a \cdot c_A}{\Gamma_m} - \frac{k_a \cdot c_A + k_d}{\Gamma_m} \cdot \theta \quad \underline{16}$$

où k_a = constante cinétique d'adsorption
 k_d = " " de désorption
 c_A = concentration des AF (mole/l)

Θ est donné par

$$\Theta = \frac{1}{1 + k_d / (k_a \cdot c_A)} \cdot F(\tau) \quad 17$$

avec

$$\tau = \frac{k_a \cdot c_A + k_d}{\Gamma_m} \cdot t \quad 18$$

et où $F(\tau)$ est une fonction tabulée donnée dans la référence (60).

En combinant les équations 13, 16 et 17, nous obtenons :

$$\begin{aligned} i_c - k \cdot t^{-1/3} &= i_k^o + C_F \cdot \frac{k_a \cdot c_A}{\Gamma_m} \cdot t^{2/3} \cdot \left[1 - \left[1 + \frac{k_d}{k_a \cdot c_A} \right] \cdot \Theta \right] \\ &= i_k^o + C_F \cdot \frac{k_a \cdot c_A}{\Gamma_m} \cdot t^{2/3} \cdot [1 - F(\tau)] \quad 13b \end{aligned}$$

Pour de faibles valeurs de t , $F(\tau)$ est faible par rapport à 1 et la courbe $i_c - k \cdot t^{-1/3} = f(t^{2/3})$ doit tendre vers une droite dont la pente est proportionnelle à c_A et l'ordonnée à l'origine permet de trouver la constante i_k^o correspondant à chaque expérience et donc de tenir compte d'une éventuelle variation du zéro du galvanomètre pour calculer la variation réelle Δi du courant capacitif :

$$\Delta i = i_c - i_c^o = i_c - k \cdot t^{-1/3} - i_k^o \quad 19$$

La valeur de la pente des graphiques sus-mentionnés est d'autant plus exacte que $F(\tau)$ est petit. Pratiquement, cela revient à prendre la partie de courbe correspondant à $F(\tau) < 0,1$.

L'allure des courbes $i_c = f(t^{2/3})$ peut être estimée car Weber a montré (60) que si τ est suffisamment faible,

$$F(\tau) \simeq 0.4 \cdot \tau$$

Dans ces conditions, en combinant les équations 13, 16, 17 et 18, nous avons :

$$\begin{aligned} i_c - k \cdot t^{-1/3} &\simeq i_k^o + \left[\frac{C_F k_a c_A}{\Gamma_m} - \frac{C_F (k_a c_A + k_d)}{\Gamma_m} \cdot \frac{k_a c_A}{k_a c_A + k_d} \right. \\ &\quad \left. \cdot 0.4 \cdot \frac{k_a c_A + k_d}{\Gamma_m} \cdot t \right] \cdot t^{2/3} \\ &\simeq i_k^o + \frac{C_F}{\Gamma_m} \cdot k_a c_A \cdot t^{2/3} \left[1 - 0.4 \cdot \frac{k_a c_A + k_d}{\Gamma_m} \cdot t \right] \end{aligned} \quad \underline{13c}$$

A partir de l'équation 12, nous définissons :

$$\Delta F = \frac{\Delta i}{t^{-1/3}} = C_F \left[\frac{d\theta}{dt} + \frac{2}{3} \cdot \frac{\theta}{t} \right] \cdot t$$

Lorsque $t = \infty$, θ prend sa valeur à l'équilibre, $\theta = \theta_{\text{éq}}$,

$\frac{d\theta}{dt} = 0$. Alors,

$$\Delta F = \Delta F_{\text{éq}} = -\frac{2}{3} \cdot C_F \cdot \frac{\theta_{\text{éq}}}{t} \cdot t$$

$$= -\frac{2}{3} \cdot C_F \cdot \frac{k_a c_A}{k_d + k_a c_A} \quad \underline{12'}$$

En tenant compte des équations 16 , 17 et 18 , on a pour tout temps t :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta F}{\Delta F_{\text{éq}}} &= \frac{\frac{k_a c_A t}{\Gamma_m} - \frac{k_a c_A + k_d}{\Gamma_m} \cdot \frac{k_a c_A}{k_d + k_a c_A} \cdot F(\tau) \cdot t}{\frac{2}{3} \cdot \frac{k_a c_A}{k_d + k_a c_A}} \\ &= \frac{3}{2} \cdot \frac{k_d + k_a c_A}{\Gamma_m} \cdot t - \frac{3}{2} \cdot \frac{k_d + k_a c_A}{\Gamma_m} \cdot t \cdot F(\tau) \\ &= \frac{3}{2} \cdot \frac{k_d + k_a c_A}{\Gamma_m} \cdot t \cdot (1 - F(\tau)) \\ &= \frac{3}{2} \cdot \tau \cdot (1 - F(\tau)) \end{aligned} \quad \underline{20}$$

Le graphique $\left[\frac{3}{2} \cdot \tau \cdot (1 - F(\tau)) \right] = f(\tau)$ est une courbe passant par une valeur limite maximum égale à 1.12 avant de tendre vers 1 lorsque $\tau \rightarrow \infty$. On trace la droite partant de l'ordonnée à l'origine et passant par le point situé sur la courbe à la moitié de la valeur maximale. L'intersection de cette droite avec l'horizontale passant par la valeur limite correspond à $\tau = 1$ (voir figure 4).

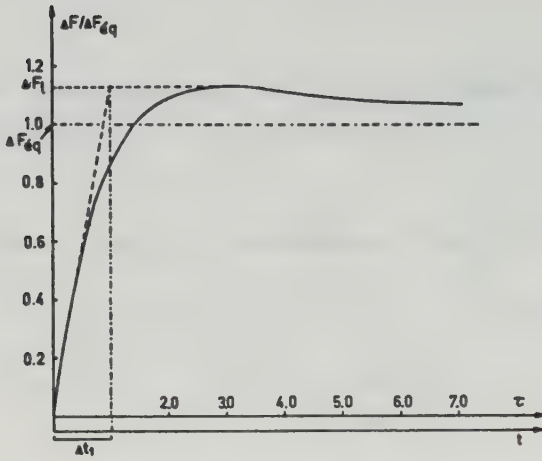


Figure 4 . Variation du rapport $\Delta F / \Delta F_{\text{eq}}$ en fonction de τ ou du temps.

A partir des résultats expérimentaux, on trace pour un potentiel et une concentration d'acides fulviques donnés le graphique $\Delta F = f(t)$.

Δt_1 correspond à :

$$\tau = 1 = \frac{k_a c_A + k_d}{\Gamma_m} \cdot \Delta t_1 \quad (\text{cf. \u00e9q. 18})$$

D'o\u00f9 :

$$\frac{1}{\Delta t_1} = \frac{k_a c_A + k_d}{\Gamma_m}$$

Le graphique $\frac{1}{\Delta t_1} = f(c_A)$ est une droite de pente $\frac{k_a}{\Gamma_m}$ et d'ordonn\u00e9e \u00e0 l'origine $\frac{k_d}{\Gamma_m}$. La constante d'adsorption \u00e0 l'\u00e9qui-

bre K est donn\u00e9e par le rapport $\frac{k_a}{k_d}$, soit par le rapport pente

sur ordonn\u00e9e \u00e0 l'origine des graphiques sus-mentionn\u00e9s.

b) M\u00e9thode bas\u00e9e sur les valeurs \u00e0 l'\u00e9quilibre

Le graphique $\Delta F = f(t)$, dont l'allure est donn\u00e9e par la figure 4, passe par une valeur maximale ΔF_1 .

Lorsque celle-ci est atteinte,

$$\frac{\Delta F_1}{\Delta F_{\text{éq}}} = 1,12$$

où ΔF_1 = valeur maximale de ΔF

$\Delta F_{\text{éq}}$ = valeur à t infini de ΔF

A temps infini, $\Delta F_{\text{éq}}$ est donné par :

$$\Delta F_{\text{éq}} = \Theta \cdot \Delta F_{\text{max}} = \frac{K \cdot c_A}{1 + K \cdot c_A} \cdot \Delta F_{\text{max}} \quad \underline{21}$$

où ΔF_{max} = valeur de ΔF à temps et concentration des AF infinis

D'où :

$$\frac{c_A}{\Delta F_{\text{éq}}} = \frac{1}{K \cdot \Delta F_{\text{max}}} + \frac{c_A}{\Delta F_{\text{max}}} \quad \underline{22}$$

Le graphique $\frac{c_A}{\Delta F_{\text{éq}}} = f(c_A)$ est également une droite, de

penste $1/\Delta F_{\text{max}}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{[K \cdot \Delta F_{\text{max}}]}$.

La constante d'adsorption K est donnée par le rapport penste sur ordonnée à l'origine.

1.2. Résultats expérimentaux

1.2.1. Conditions expérimentales

- eau n° 50a (Mare aux Evées)
- force ionique : KNO_3 0.1 M
- pH 3.80 ; 5.0 ; 6.96

Note : L'appareillage utilisé ainsi que les caractéristiques du capillaire ont été mentionnés dans le chapitre II.

Le courant est enregistré sur une goutte à potentiel constant et mesuré point par point par rapport au zéro du galvanomètre

1.2.2. Processus contrôlé par la diffusion

La figure 5 donne l'allure des graphiques $i_c - k \cdot t^{-1/3} = f(t^{1/6})$ pour quelques potentiels et concentrations des AF en milieu pH 3.80 .

Les graphiques sont d'autant moins linéaires que la concentration des AF est grande et que le potentiel est éloigné du potentiel de charge nulle ($E \approx -0.5$ V). Relevons que ces observations sont les mêmes en milieu pH 5.0 et 6.96 .

Par ailleurs, les résultats de Brdicka (59) semblent également montrer que les échelles de temps observées ici (> 10 secondes) sont supérieures à celles qui devraient être obtenues dans le cas où la diffusion est le phénomène limitatif de vitesse (équilibre atteint après environ 1 sec.).

D'après ces résultats, il ne semble pas que la diffusion soit le phénomène limitatif principal de vitesse pour l'adsorption des AF sur l'électrode à gouttes de mercure tombantes.

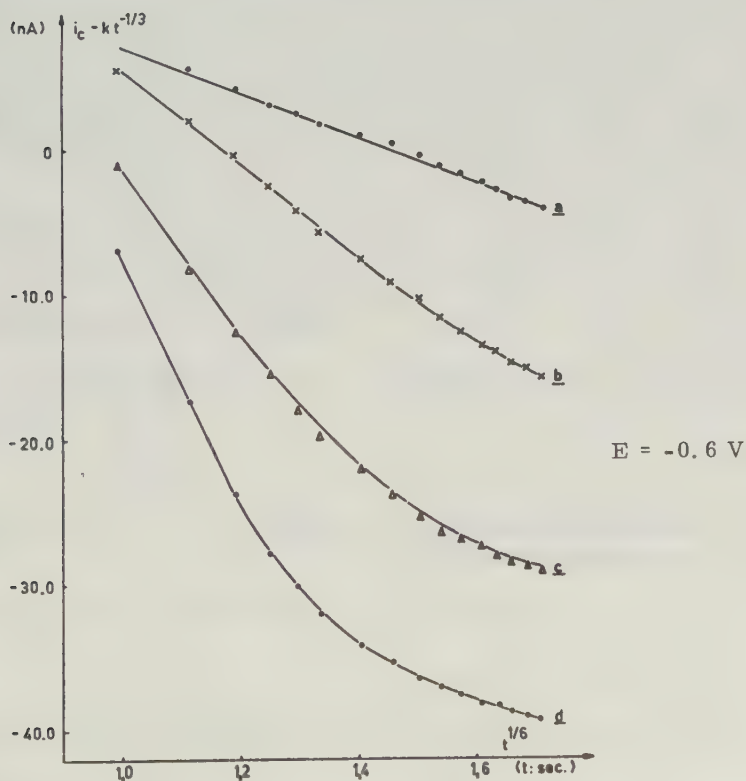
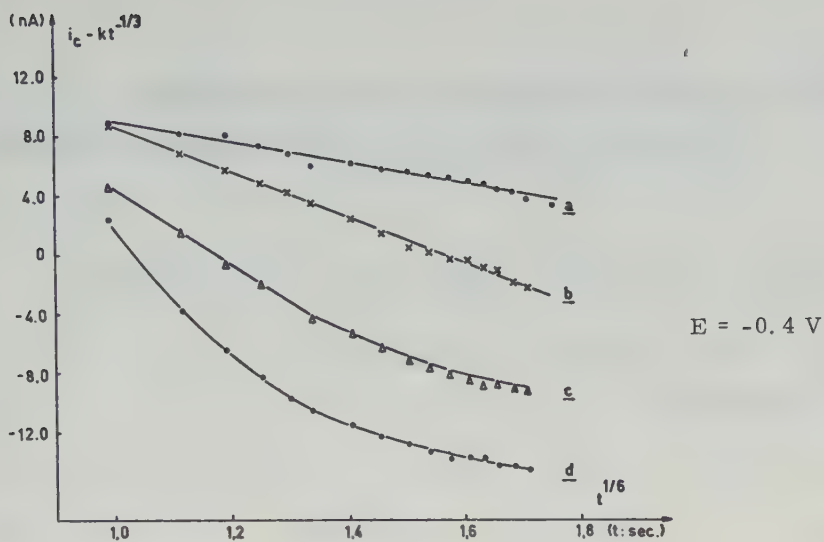


Figure 5. Relation $i_c - k \cdot t^{-1/3} = f(t^{1/6})$ à pH 3.80 .

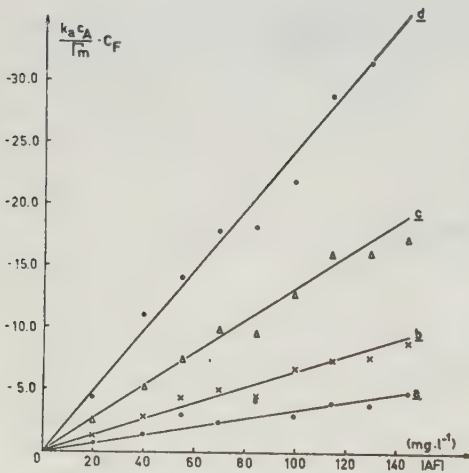
a) $|AF| = 20 \text{ mg/l}$ b) $|AF| = 40 \text{ mg/l}$

c) $|AF| = 85 \text{ mg/l}$ d) $|AF| = 145 \text{ mg/l}$

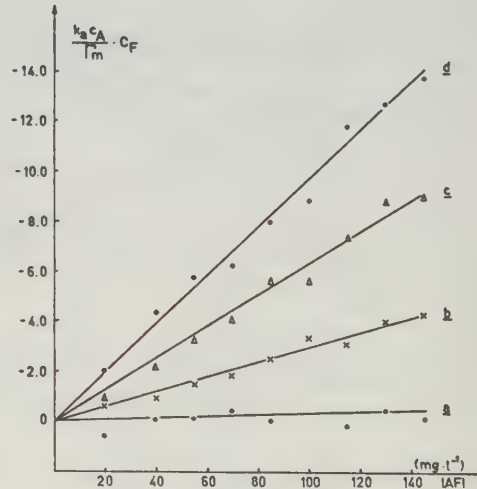
1. 2. 3. Processus contrôlé par la vitesse d'adsorption.

Méthodes basées sur la mesure des paramètres cinétiques
et sur les valeurs à l'équilibre

La figure 6 présente les relations existant entre les pentes des graphiques $i_c - k.t^{-1/3} = f(t^{2/3})$, linéarisés entre 0 et 5 secondes, et la concentration des AF en milieu pH 3.8 et 5.0 (cf. équation 13b).



pH 3.80



pH 5.0

Figure 6. Relation entre les pentes des graphiques $i_c - k.t^{-1/3} = f(t^{2/3})$ et la concentration des AF.

a) $E = -0.2 V$ b) $E = -0.4 V$ c) $E = -0.6 V$ d) $E = -0.8 V$

D'une façon générale, la linéarité est assez bien respectée ce qui indique que la relation 13b est partiellement vérifiée.

D'autre part, on suppose que $F(\tau)$ est faible par rapport à 1 dans cette même équation. Il convient cependant de vérifier si cette supposition est valable.

Le rapport $t_{\max}/\Delta t_1$ correspond à une valeur définie de τ ;

$t_{\max}$ représente le temps maximum de linéarisation des graphiques

$i_c - k \cdot t^{-1/3} = f(t^{2/3})$ et est en général inférieur à 5 secondes.

Les valeurs de $F(\tau)$ sont alors déterminées à partir du graphique

$F(\tau) = f(\tau)$ donné par Weber et Koutecky (60).

Ces valeurs sont données dans le tableau V ; en général, elles sont proches de 0,1, ce qui valide la supposition.

potentiels		- 0.2	- 0.3	- 0.4	- 0.6	- 0.7	- 0.8
conc. des AF							
<u>pH 3.80</u>	20	0.20	0.18	0.12	0.08	0.07	0.09
	57	0.09	0.12	0.12	0.13	0.10	0.05
	105	0.12	0.11	0.12	0.10	0.10	0.08
	149	0.08	0.10	0.11	0.11	0.11	0.09
<u>pH 5.0</u>	20		0.38	0.21	0.14	0.14	0.08
	57		0.22	0.19	0.13	0.10	0.08
	105		0.08	0.11	0.08	0.11	0.09
	149		0.11	0.10	0.11	0.08	0.09
<u>pH 6.96</u>	14		0.09	0.20	0.19	0.24	0.08
	55		0.08	0.18	0.10	0.08	0.09
	105		0.13	0.12	0.10	0.10	0.10

Tableau V. Valeurs de $F(\tau)$. (cf. équation 13b)

Après avoir obtenu les valeurs de la constante k définie dans l'équation 10' et de la constante i_k^0 déterminée dans l'équation 13b, le graphique $\Delta F = f(t)$ est tracé, comme nous l'avons vu au paragraphe 1.1.3.2.a., pour chaque concentration de AF à un potentiel donné. La figure 7 présente quelques courbes obtenues pour deux concentrations de AF différentes dans des milieux de pH variables à $E = -0.4$ V.

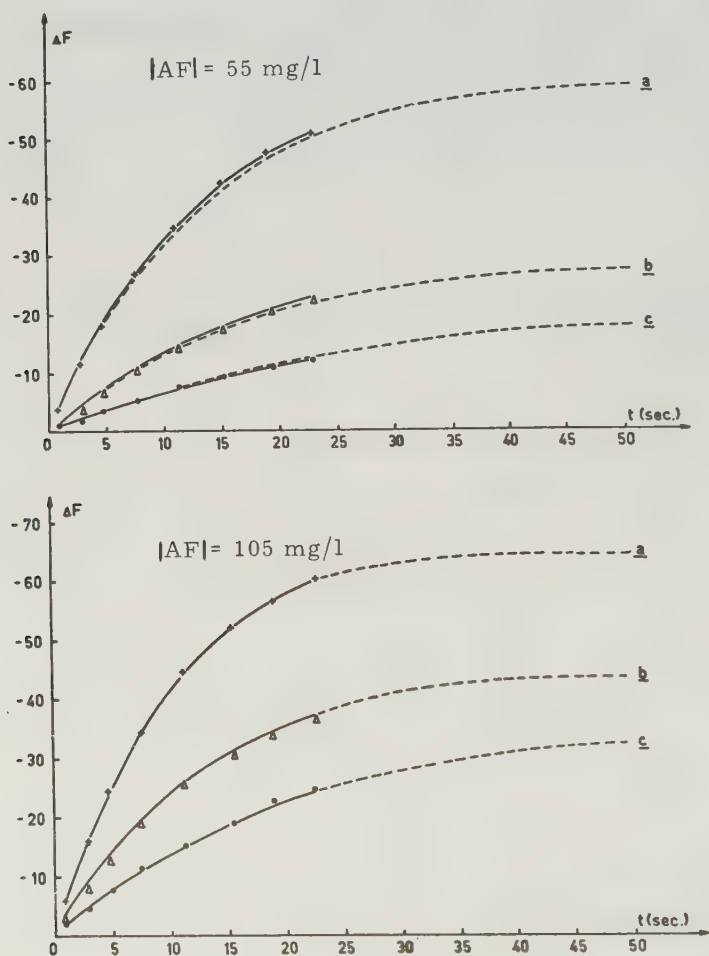


Figure 7 . Variation de ΔF en fonction du temps à $E = -0.4$ V pour deux concentrations de AF.

pH des solutions : a) 3.80 b) 5.0 c) 6.96

Unités de ΔF : ($nA \cdot sec^{1/3}$) ou ($nCb/sec^{2/3}$)

Remarque : Les courbes en traits pleins sont les courbes expérimentales alors que les courbes en traits interrompus correspondent aux courbes théoriques (cf. Discussion, § 1. 3.).

On remarque que les courbes expérimentales (en traits pleins) ne dépassent jamais la valeur maximale ΔF_1 , le temps de goutte n'étant pas suffisamment long. ΔF_1 a donc été déterminé par approximations successives sur la base des propriétés caractéristiques de la courbe théorique $\Delta F / \Delta F_{\text{éq}}$.

La figure 8 regroupe les graphiques permettant de déterminer la constante d'adsorption à l'équilibre K selon les méthodes basées sur la mesure des paramètres cinétiques ou sur les valeurs à l'équilibre.

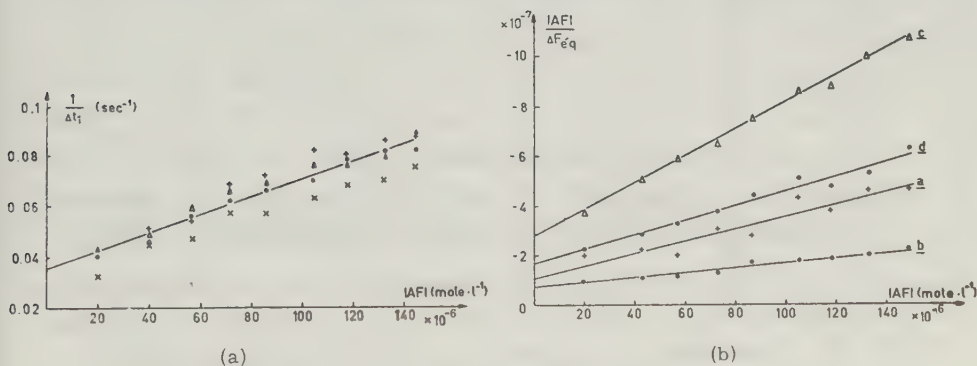


Figure 8 . Détermination de la constante d'adsorption à l'équilibre K . pH 3.80 .

(a) : Méthode basée sur la mesure des paramètres cinétiques .

+ : $E = -0.2$ V Δ : $E = -0.4$ V
o : $E = -0.6$ V x : $E = -0.8$ V

(b) : Méthode basée sur les valeurs à l'équilibre.

a) $E = -0.2$ V b) $E = -0.4$ V
c) $E = -0.6$ V d) $E = -0.8$ V

pH	potentiel	$\log k_a$	$\log k_d$	$\log K$ selon (a)	$\log K$ selon (b)
3.80	- 0.2	- 3.6 $\pm$ 0.1	- 10.5 $\pm$ 0.1	3.9 $\pm$ 0.2	4.2 $\pm$ 0.2
	- 0.3	- 3.8 $\pm$ 0.1	- 10.5 $\pm$ 0.1	3.8 $\pm$ 0.2	3.9 $\pm$ 0.2
	- 0.4	- 3.6 $\pm$ 0.1	- 10.5 $\pm$ 0.1	3.9 $\pm$ 0.1	4.2 $\pm$ 0.1
	- 0.6	- 3.6 $\pm$ 0.1	- 10.6 $\pm$ 0.1	4.0 $\pm$ 0.1	4.2 $\pm$ 0.1
	- 0.7	- 3.7 $\pm$ 0.1	- 10.5 $\pm$ 0.1	3.8 $\pm$ 0.1	4.1 $\pm$ 0.1
	- 0.8	- 3.6 $\pm$ 0.1	- 10.6 $\pm$ 0.1	3.9 $\pm$ 0.1	4.2 $\pm$ 0.1
	moyenne	- 3.7 $\pm$ 0.1	- 10.5 $\pm$ 0.1	3.9 $\pm$ 0.1	4.1 $\pm$ 0.1
5.00	- 0.3	- 3.9 $\pm$ 0.3	- 11.2 $\pm$ 0.3	3.8 $\pm$ 0.1	4.0 $\pm$ 0.1
	- 0.4	- 4.1 $\pm$ 0.1	- 10.7 $\pm$ 0.1	3.6 $\pm$ 0.1	4.3 $\pm$ 0.1
	- 0.6	- 4.0 $\pm$ 0.1	- 10.8 $\pm$ 0.1	3.8 $\pm$ 0.1	4.1 $\pm$ 0.1
	- 0.7	- 4.0 $\pm$ 0.1	- 10.9 $\pm$ 0.1	3.8 $\pm$ 0.1	3.9 $\pm$ 0.1
	- 0.8	- 4.2 $\pm$ 0.1	- 10.9 $\pm$ 0.1	3.8 $\pm$ 0.2	3.9 $\pm$ 0.1
	moyenne	- 4.0 $\pm$ 0.1	- 10.9 $\pm$ 0.1	3.8 $\pm$ 0.1	4.0 $\pm$ 0.1
6.96	- 0.3	- 4.1 $\pm$ 0.1	- 11.0 $\pm$ 0.1	3.9 $\pm$ 0.1	4.0 $\pm$ 0.2
	- 0.4	- 4.0 $\pm$ 0.1	- 11.1 $\pm$ 0.1	4.1 $\pm$ 0.1	3.6 $\pm$ 0.3
	- 0.6	- 3.9 $\pm$ 0.2	- 11.1 $\pm$ 0.1	4.2 $\pm$ 0.1	4.2 $\pm$ 0.2
	- 0.7	- 3.8 $\pm$ 0.1	- 11.2 $\pm$ 0.1	4.4 $\pm$ 0.1	4.1 $\pm$ 0.1
	- 0.8	- 4.0 $\pm$ 0.1	- 11.1 $\pm$ 0.1	4.1 $\pm$ 0.1	4.0 $\pm$ 0.2
	moyenne	- 4.0 $\pm$ 0.1	- 11.1 $\pm$ 0.1	4.1 $\pm$ 0.1	4.0 $\pm$ 0.2

Tableau VI . Logarithmes des constantes cinétiques k_a et k_d , ainsi que de la constante d'adsorption à l'équilibre K à l'interface mercure/eau.

(a) : Méthode basée sur la mesure des paramètres cinétiques

(b) : Méthode basée sur les valeurs à l'équilibre

Unités : potentiel (V)

k_a (cm . sec⁻¹)

k_d (mole . sec⁻¹ . cm⁻²)

K (litre . mole⁻¹)

Le tableau VI regroupe les valeurs logarithmiques de k_a , constante cinétique d'adsorption, k_d , constante cinétique de désorption et K , constante d'adsorption à l'équilibre pour différents pH et potentiels.

Remarques :

- 1) La concentration des AF est exprimée en (mole/litre) dans les graphiques de la figure 8 (cf. chapitre II, § 2.).
- 2) Les pentes et ordonnées à l'origine des graphiques présentés dans la figure 8a donnent respectivement k_a/Γ_m et k_d/Γ_m . Les constantes cinétiques sont obtenues en remplaçant Γ_m par les valeurs tirées du tableau VII (cf. § 2.2.3. de ce chapitre) :

$$\Gamma_m = 7.3 \cdot 10^{-10} \text{ mole/cm}^2 \text{ à pH 3.80}$$

$$= 4.6 \cdot 10^{-10} \text{ mole/cm}^2 \text{ à pH 5.00}$$

$$= 4.2 \cdot 10^{-10} \text{ mole/cm}^2 \text{ à pH 6.96}$$

1.3. Discussion

L'erreur commise lors de la détermination des pentes et des ordonnées à l'origine des graphiques de la figure 8, donnant ainsi l'ordre de grandeur de l'erreur sur K , k_a et k_d a été calculée par régression linéaire.

Cependant, cette erreur ne tient pas totalement compte d'éventuelles erreurs systématiques dans la détermination de k_a et k_d lors de l'ajustement de ΔF_1 par approximations successives.

Afin de tester la validité des constantes obtenues et du modèle cinétique utilisé, on a reconstruit certaines des courbes $\Delta F = f(t)$ à partir des valeurs de k_a/Γ_m et k_d/Γ_m . Ces courbes ont été superposées sur les courbes pratiques données dans la figure 7 (courbes pratiques : traits pleins ; courbes théoriques : traits interrompus).

On constate que les courbes pratiques sont relativement bien comparables aux courbes théoriques. Relevons qu'il en est de même pour l'ensemble des potentiels et des concentrations des acides fulviques étudiés.

Ainsi, d'après nos résultats, l'adsorption des AF sur l'électrode à gouttes de mercure tombantes semble contrôlée essentiellement par la vitesse d'adsorption. Cependant, il est possible que dans certaines conditions de pH, de concentration des AF ou de potentiel, conditions que seule une étude particulière permettrait de déterminer, la diffusion puisse être considérée également comme phénomène limitatif de vitesse.

Il est à noter que la précision sur la détermination de la constante d'adsorption K n'est pas suffisamment grande pour observer une variation significative de cette dernière en fonction du potentiel ou du pH, quelle que soit la méthode de détermination de la constante (méthode basée sur la mesure des paramètres cinétiques ou sur les valeurs à l'équilibre).

Un temps variant entre 40 et 70 secondes semble nécessaire pour atteindre un état d'équilibre. Ce temps est beaucoup plus élevé que le temps de goutte moyen du capillaire utilisé ($t_g = 25$ secondes). Autrement dit, l'état d'équilibre n'est pas encore atteint au moment de la chute de la goutte, moment qui correspond dans la plupart des cas à 75 - 95 % de la valeur ΔF_1 .

L'allure de certaines courbes $\Delta F = f(t)$ laisse supposer que cet état d'équilibre est atteint d'autant plus rapidement que la concentration des AF est élevée et le pH acide, l'influence de ce dernier paramètre étant plus grande que celle du premier. Par exemple, à pH 3.80, la valeur de ΔF au moment de la chute de la goutte atteint le 90 à 95 % de celle de ΔF_1 , ce pourcentage ne variant

guère avec la concentration des AF ou avec le potentiel. Il en est de même à pH 5.0 , le pourcentage étant compris entre 80 et 90 %. En revanche, à pH 6.96 , l'influence de la concentration est plus nette; ce même pourcentage passe d'environ 60 à 85 % lorsque la concentration des AF augmente de 35 à 105 mg/l.

Il faut souligner que ces observations ne se traduisent pas au niveau des constantes respectives par des variations significatives.

En conclusion, nous pouvons dire que l'adsorption des AF sur l'électrode à gouttes de mercure tombantes ne se trouve pas dans un état d'équilibre au moment de la chute de la goutte. Cependant, plus le pH de la solution est acide et dans certains cas plus la concentration des AF est élevée, plus le système est voisin d'un état d'équilibre.

Pour effectuer une étude dans un véritable état d'équilibre, il faudrait utiliser soit un capillaire à temps de goutte encore plus long, soit une électrode à goutte de mercure pendante, soit encore un électromètre de Lippmann. Si la première solution est choisie, des problèmes d'ordre technique surgiraient éventuellement du fait que, le débit de mercure étant très faible, l'enregistrement des courants nécessiterait l'utilisation de sensibilités d'appareillage très fines, facilement perturbées par des parasites. De plus, le capillaire pourrait se boucher rapidement. Cette dernière remarque est du reste valable pour les trois modifications expérimentales proposées , les substances humiques pouvant boucher fréquemment les extrémités des capillaires si certaines précautions ne sont pas prises.

2. Etude à l'équilibre de l'adsorption des acides fulviques à l'interface mercure/eau

L'étude à l'équilibre de l'adsorption des AF à l'interface mercure/eau a été faite à partir des courbes électrocapillaires. Les résultats obtenus ne sont significatifs que si un état d'équilibre est atteint. Or, l'étude cinétique a permis de mettre en évidence que celui-ci est obtenu environ après 40 secondes, soit bien après la chute de la goutte de mercure. Mais cette étude a montré également qu'à 25 secondes, les résultats enregistrés sont compris entre 75 et 95 % de ceux de l'état d'équilibre et sont d'autant plus proches de ces derniers que le pH est acide.

Etant donné que le système étudié est relativement proche de cet état d'équilibre, nous avons conservé la même électrode à gouttes de mercure tombantes utilisée lors de l'étude cinétique. Une autre possibilité aurait consisté à utiliser un électromètre de Lippmann, appareil permettant d'étudier des processus d'adsorption dont l'équilibre est long à s'établir. Cependant, les acides humiques et fulviques ont parfois tendance à boucher l'extrémité des capillaires ce qui pourrait perturber les mesures faites au moyen de cet appareil.

2.1. Théorie

On sait depuis fort longtemps que la tension de surface du mercure varie en fonction du potentiel. Dans ce domaine, signalons les travaux de Gouy (61) et de Grahame (54). Les premières études ont été menées au moyen de l'électromètre capillaire de Lippmann (62) en observant la position relative du ménisque de mercure dans un tube capillaire en fonction du potentiel. La méthode est très précise (63) et permet d'étudier des processus d'adsorption dont l'état d'équi-

libre n'est pas atteint rapidement.

Kucera (64) modifia la méthode proposée par Lippmann en utilisant l'électrode à gouttes de mercure. En effet, la goutte tombe au moment où son poids est juste supérieur aux forces de surface qui la retiennent au capillaire.

Nous avons :

$$p = m \cdot t_g \cdot g = 2\pi \cdot r \cdot \gamma \quad \underline{23}$$

$$\text{d'où} \quad \gamma = \frac{m \cdot g}{2\pi \cdot r} \cdot t_g \quad \underline{23'}$$

où p = poids de la goutte (g)

m = débit de mercure (g/sec)

t_g = temps de vie de la goutte (sec)

g = constante de gravitation = $9,81 \text{ (m/sec}^2\text{)}$

r = rayon du capillaire (μ mètre)

γ = tension de surface (dynes/cm)

Les courbes $\gamma = f(E)$ ou courbes électrocapillaires peuvent être établies en mesurant le temps de goutte. Elles ont la forme d'une parabole asymétrique dont le maximum correspond au potentiel de charge nulle. La position de ce maximum dépend de la composition de la solution. Avant celui-ci, la surface du mercure porte une charge positive et la partie compacte de la double couche est formée par les anions. Après le maximum, la surface du mercure porte une charge négative et la partie compacte de la double couche est formée par les cations.

On observe une déformation de la parabole en présence de particules s'adsorbant sur l'électrode. Si les particules sont anioniques, elles modifient la partie positive de la courbe électrocapillaire et déplacent le maximum vers les potentiels négatifs. Au potentiel

de charge nulle observé pour l'électrolyte seul, elles sont encore adsorbées et le maximum électrocapillaire est déplacé vers les potentiels négatifs. Finalement, sur la partie descendante de la courbe, les particules anioniques sont repoussées par la charge négative de l'électrode et cette branche de la parabole n'est pas déformée.

Par contre, des particules cationiques s'adsorbant sur l'électrode déforment la partie négative de la courbe. Les particules neutres diminuent, elles, la tension superficielle au voisinage du maximum sans influencer les branches de la parabole.

Des courbes électrocapillaires, on peut tirer d'une part la constante d'adsorption à l'équilibre K et de cette valeur l'énergie libre standard d'adsorption ΔG_a^0 et d'autre part l'excès superficiel Γ_m qui permet de déterminer la surface spécifique occupée par une molécule.

On peut relier la constante d'adsorption à l'équilibre K au taux de recouvrement θ par l'équation d'adsorption de Langmuir (65) :

$$K = \frac{\theta}{(1 - \theta) \cdot a} = \frac{k_a}{k_d} \quad \underline{24}$$

où k_a = constante d'adsorption

k_d = constante de désorption

a = activité de l'agent tensio-actif

En prenant le logarithme naturel de l'équation 24, nous obtenons :

$$\ln (1 - \theta) = \ln \theta - \ln K - \ln a \quad \underline{25}$$

La variation de la tension superficielle en fonction de l'activité

est donnée par l'équation d'adsorption de Gibbs (66) :

$$- \frac{d \gamma^*}{d \ln a} = R T \Gamma \quad \underline{26}$$

où R = constante des gaz = 8.31 J

T = température ($^{\circ}$ K)

Γ = concentration de surface de matière adsorbée (mole/cm²)

Or,

$$d \ln a = d \ln \left[\frac{\theta}{1 - \theta} \right] = \frac{1}{\theta(1 - \theta)} \cdot d\theta \quad \underline{27}$$

En remplaçant 27 dans 26 :

$$- d\gamma^* = \Gamma_m \cdot RT \cdot (1 - \theta)^{-1} \cdot d\theta \quad \underline{28}$$

où Γ_m = concentration de surface à saturation

En intégrant, nous obtenons :

$$\gamma^* = \gamma_o^* + \Gamma_m \cdot RT \cdot \ln(1 - \theta) \quad \underline{29}$$

où γ_o^* = tension de surface mesurée en l'absence d'agent tensio-actif

$\ln(1 - \theta)$ est donné par l'équation 25, si bien que :

$$\gamma^* = \gamma_o^* + \Gamma_m \cdot RT \cdot \ln \theta - \Gamma_m \cdot RT \cdot \ln K - \Gamma_m \cdot RT \cdot \ln a$$

29'

Si a tend vers l'infini, alors θ tend vers 1, donc $\ln \theta$ tend vers 0.

D'où : $\gamma^* - \gamma_o^* \simeq - \Gamma_m \cdot RT \cdot \ln K - \Gamma_m \cdot RT \cdot \ln a$ 29''

Le graphique $\delta = f(\ln a)$ est une courbe possédant deux asymptotes. L'une d'elles, horizontale, tend vers δ_o (lorsque a tend vers 0) et l'autre, de pente $-\Gamma_m RT$, tend vers $-\infty$ (lorsque a tend vers ∞). L'intersection des 2 asymptotes permet d'obtenir $\ln K$. En effet, si $\delta = \delta_o$, on trouve à partir de l'équation 29'' que $\ln K = -\ln a$.

A partir de Γ_m , on peut calculer la surface spécifique occupée par une molécule par l'expression :

$$\text{surface spécifique} = \frac{10^{16}}{\Gamma_m \cdot N_{AV}} \quad 30$$

où N_{AV} = nombre d'Avogadro

10^{16} = facteur de conversion d'unité ($\text{cm}^2 \rightarrow \text{\AA}^2$)

La surface spécifique est donnée en $\text{\AA}^2/\text{molécule}$.

L'énergie libre standard d'adsorption ΔG_a^o est évaluée à partir de l'expression

$$\Delta G_a^o = -RT \cdot \ln[55.5 K] \quad 31$$

Finalement, l'enregistrement des courbes électrocapillaires en fonction de la température permet d'obtenir des données thermodynamiques du processus d'adsorption des AF sur l'électrode à gouttes de mercure.

L'enthalpie et l'entropie standard d'adsorption ΔH_a^o et ΔS_a^o peuvent être déterminée par l'expression (19) :

$$\log K = \frac{-\Delta H_a^o}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_a^o}{R} \quad 32$$

Le graphique $\log K = f(1/T)$ est une droite de pente $(-\Delta H_a^o/R)$ et d'ordonnée à l'origine $(\Delta S_a^o/R)$.

2.2. Résultats expérimentaux

2.2.1. Conditions expérimentales

- eau n° 50a (Mare aux Evées)
- force ionique KNO_3 0.1 M
- pH 2.85 ; 3.80 ; 5.0 ; 6.96
- température 25 ± 0.5 °C
- étude en fonction de la température entre 3 ° et 60 °C

2.2.2. Courbes électrocapillaires

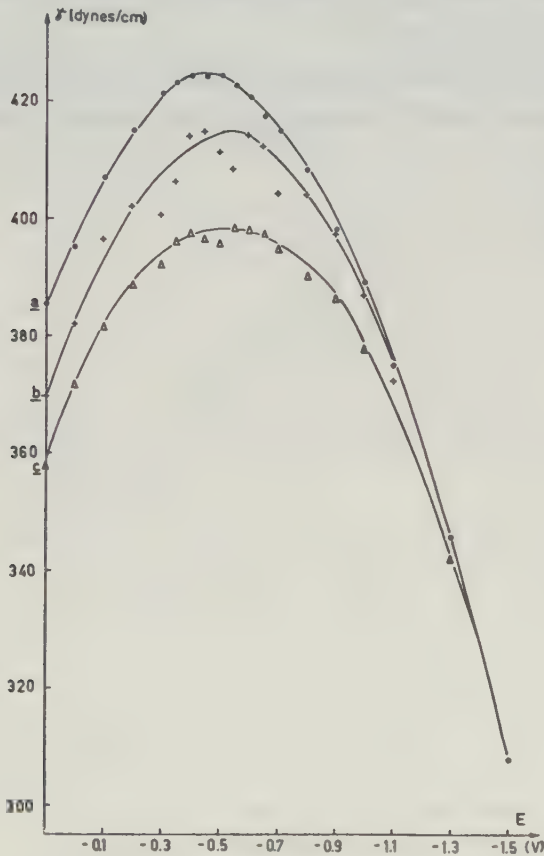


Figure 9 . Courbes électrocapillaires .

Milieu pH 3.80

Concentration des AF: a) 0 mg/l b) 42 mg/l c) 100 mg/l

La figure 9 montre que la déformation des courbes électrocapillaires met en évidence le caractère anionique des matières organiques adsorbées, et ceci même en milieu acide.

La figure 10 donne la variation de la tension superficielle en fonction du potentiel pour une concentration des AF à différents pH . On remarque que l'adsorption augmente lorsque le pH diminue, ce qui se traduit par une diminution plus marquée de la tension superficielle en milieu acide qu'en milieu neutre. A pH 2.85 , cette diminution est quasiment linéaire entre 0 et 80 mg/l pour les potentiels compris entre 0 et - 1.0 V ; elle est moins importante, voire nulle après 100 mg/l.

En milieu neutre ou faiblement acide, la tension superficielle ne varie plus de façon significative lorsque le potentiel est inférieur à - 0.7 V .

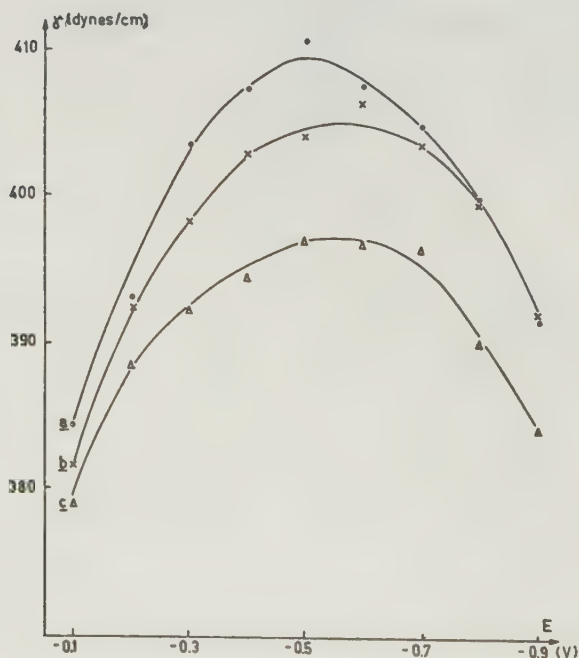


Figure 10 . Courbes électrocapillaires pour $|AF| = 100$ mg/l .
pH des solutions : a) 6.96 b) 5.0 c) 2.85

2. 2. 3. Détermination de Γ_m et de la constante d'adsorption K

La figure 11 représente la variation de la tension superficielle en fonction du logarithme naturel de la concentration des AF, exprimée en mole/litre, à pH 2.85 .

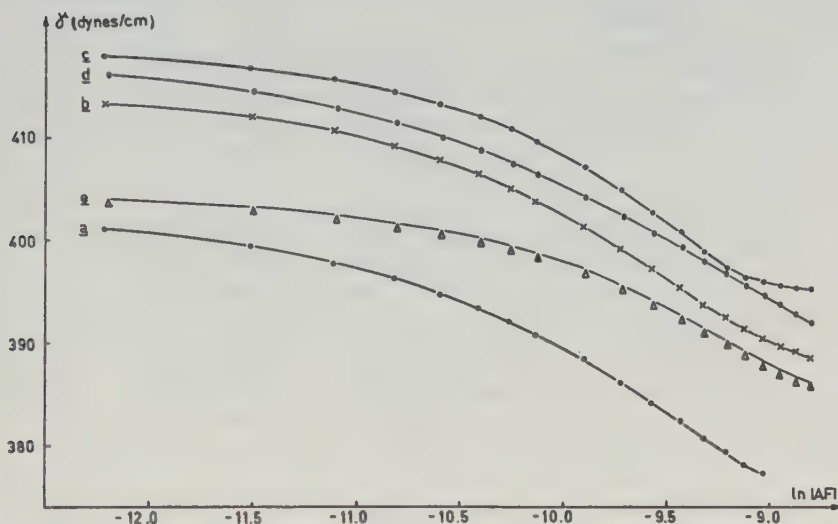


Figure 11 . Variation de la tension superficielle du mercure en fonction du logarithme de la concentration des AF exprimée en (mole/litre).

Milieu pH 2.85 .

- a) E = - 0.1 V b) E = - 0.3 V c) E = - 0.5 V
d) E = - 0.6 V e) E = - 0.8 V

Le tableau VII regroupe les divers paramètres et constantes tirés de ces graphiques.

Remarque : les valeurs moyennes ont été établies en ne tenant compte que des valeurs obtenues aux potentiels compris entre - 0.1 et - 0.5 V .

pH	potentiel	log K	Γ_m	surface spécifique	ΔG_a^0
2.85	- 0.1	4.8	$5.4 \cdot 10^{-10}$	31	- 37.1
	- 0.2	4.7	$5.3 \cdot 10^{-10}$	31	- 36.9
	- 0.3	4.6	$6.2 \cdot 10^{-10}$	27	- 36.4
	- 0.4	4.7	$5.8 \cdot 10^{-10}$	29	- 36.7
	- 0.5	4.7	$5.9 \cdot 10^{-10}$	28	- 36.5
	- 0.6	4.8	$4.7 \cdot 10^{-10}$	35	- 37.2
	- 0.7	4.6	$4.7 \cdot 10^{-10}$	35	- 36.3
	- 0.8	4.6	$4.4 \cdot 10^{-10}$	38	- 36.0
	sans pot. appliqué	5.0	$5.4 \cdot 10^{-10}$	31	- 38.4
	moyenne	4.7	$5.7 \cdot 10^{-10}$	29	- 36.7
3.80	- 0.1	4.5	$8.6 \cdot 10^{-10}$	19	- 35.8
	- 0.2	4.6	$8.9 \cdot 10^{-10}$	19	- 35.9
	- 0.3	4.7	$6.5 \cdot 10^{-10}$	26	- 36.7
	- 0.4	4.6	$6.7 \cdot 10^{-10}$	25	- 36.3
	- 0.5	4.8	$5.8 \cdot 10^{-10}$	29	- 37.4
	- 0.6	4.8	$5.5 \cdot 10^{-10}$	30	- 37.1
	- 0.7	4.8	$4.3 \cdot 10^{-10}$	39	- 37.2
	- 0.8	4.4	$5.5 \cdot 10^{-10}$	30	- 34.9
		moyenne	4.6	$7.3 \cdot 10^{-10}$	24
5.00	- 0.1	4.8	$5.2 \cdot 10^{-10}$	32	- 37.3
	- 0.2	4.6	$5.3 \cdot 10^{-10}$	31	- 36.4
	- 0.3	4.6	$5.4 \cdot 10^{-10}$	31	- 36.3
	- 0.4	4.7	$4.0 \cdot 10^{-10}$	42	- 36.8
	- 0.5	4.8	$3.1 \cdot 10^{-10}$	54	- 37.0
	- 0.6	4.3	$5.7 \cdot 10^{-10}$	29	- 34.6
	- 0.7	4.3	$4.6 \cdot 10^{-10}$	36	- 34.7
		moyenne	4.7	$4.6 \cdot 10^{-10}$	38
6.96	- 0.1	4.6	$5.1 \cdot 10^{-10}$	33	- 35.9
	- 0.2	4.7	$4.1 \cdot 10^{-10}$	41	- 36.5
	- 0.3	4.5	$4.2 \cdot 10^{-10}$	40	- 35.6
	- 0.4	4.5	$3.6 \cdot 10^{-10}$	46	- 35.5
	- 0.5	4.5	$3.8 \cdot 10^{-10}$	44	- 35.8
	- 0.6	4.9	$2.3 \cdot 10^{-10}$	72	- 37.6
	- 0.7	4.8	$1.9 \cdot 10^{-10}$	87	- 37.5
		moyenne	4.6	$4.2 \cdot 10^{-10}$	41

Tableau VII. Constantes et paramètres caractérisant l'adsorption des AF à l'interface mercure/eau.

Unités

potentiels : (V)

surface

K : (litre/mole)

spécifique : ($\text{\AA}^2/\text{molécule}$) $\Gamma_m : (\text{mole}/\text{cm}^2)$
$$\Delta G_a^0 : (\text{kJ/mole})$$

2.2.4. Aspect thermodynamique de l'adsorption des acides fulviques à l'interface mercure/eau

Les courbes électrocapillaires ont été enregistrées à des températures expérimentales variant entre 3 et 60 °C , en milieu pH 2.85 . Le tableau VIII regroupe les divers paramètres tirés des graphiques $\delta = f(c_a)$.

potentiel	température	log K	Γ_m	surface spécifique	ΔG_a^0
- 0.1	3.5	4.6	$3.9 \cdot 10^{-10}$	43	- 33.6
	10.0	4.7	$3.6 \cdot 10^{-10}$	46	- 34.9
	17.8	4.7	$4.7 \cdot 10^{-10}$	35	- 35.9
	27.5	4.7	$5.5 \cdot 10^{-10}$	30	- 37.1
	37.7	4.7	$5.7 \cdot 10^{-10}$	29	- 38.3
	48.7	4.9	$6.4 \cdot 10^{-10}$	26	- 40.9
	60.0	4.9	$6.0 \cdot 10^{-10}$	28	- 42.3
- 0.3	3.5	4.6	$4.9 \cdot 10^{-10}$	34	- 33.6
	10.0	4.7	$5.5 \cdot 10^{-10}$	30	- 34.9
	17.8	4.7	$6.3 \cdot 10^{-10}$	26	- 35.9
	27.5	4.6	$6.3 \cdot 10^{-10}$	26	- 36.5
	37.7	4.7	$5.9 \cdot 10^{-10}$	28	- 38.3
	48.7	4.9	$4.8 \cdot 10^{-10}$	35	- 40.9
	60.0	4.9	$8.3 \cdot 10^{-10}$	20	- 42.3
- 0.5	3.5	4.6	$5.0 \cdot 10^{-10}$	33	- 33.6
	10.0	4.6	$5.6 \cdot 10^{-10}$	30	- 34.3
	17.8	4.7	$5.8 \cdot 10^{-10}$	29	- 35.9
	27.5	4.5	$7.4 \cdot 10^{-10}$	23	- 35.9
	37.7	4.5	$6.4 \cdot 10^{-10}$	26	- 37.1
	48.7	4.7	$6.6 \cdot 10^{-10}$	25	- 39.7
	60.0	4.9	$6.0 \cdot 10^{-10}$	28	- 42.3

Tableau VIII . Variation des constantes et paramètres caractérisant l'adsorption des AF à l'interface mercure/eau en fonction de la température .

Unités température : (°C)
 Pour les autres paramètres, cf. tableau VII page 52.

La figure 12 montre l'influence de la température sur la constante d'adsorption K . Pour chaque température, la valeur moyenne a été calculée, avec la déviation standard, du logarithme de la constante K obtenue pour les potentiels $E = -0.1$, -0.3 , -0.5 V.

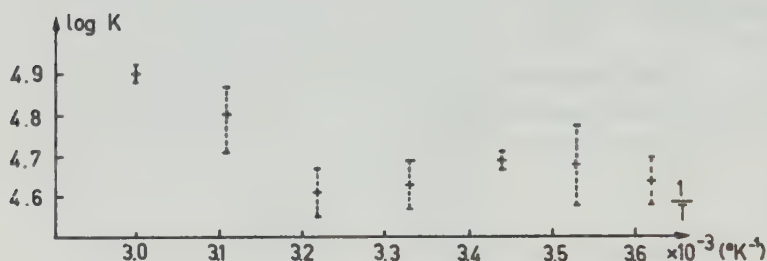


Figure 12 . Variation du logarithme de la constante d'adsorption K en fonction de l'inverse de la température.

L'augmentation des valeurs de $\log K$ lorsque la température est supérieure à $40^{\circ}C$ ($1/T < 3.2 \cdot 10^{-3} (^{\circ}K^{-1})$) peut éventuellement s'expliquer par le gradient de température à l'interface mercure/eau, gradient particulièrement fort si la température est élevée. En effet, la température T_1 du mercure ($T_1 \simeq 20^{\circ}C$) n'atteint pas celle T_2 de la solution ($T_2 > 40^{\circ}C$) avant que le mercure sorte du capillaire. Le gradient de température qui en résulte peut influencer l'équilibre d'adsorption.

Vu la dispersion des points, ΔH_a° et ΔS_a° ne peuvent être déterminées avec une bonne précision. La droite de régression calculée par ordinateur entre 35° et $37.7^{\circ}C$ a permis de déterminer la valeur de l'enthalpie standard :

$$\Delta H_a^{\circ} = 0 \pm 3 \text{ (kJ/mole)}$$

ΔS_a^O est obtenue à partir de l'ordonnée à l'origine du graphique précédent. Sa valeur est de :

$$\Delta S_a^O = 89 \pm 3 \text{ (J . mole}^{-1} \text{ . K}^{-1}\text{)}$$

3. Etude à l'équilibre de l'adsorption des acides fulviques à l'interface air/eau

Quoique notre intérêt se soit porté spécialement sur l'étude de l'adsorption des acides fulviques à l'interface mercure/eau, nous avons également étudié l'accumulation de ces derniers à l'interface air/eau, afin de pouvoir comparer le comportement des acides fulviques à diverses interfaces.

Chen et Schnitzer (10) ayant publié récemment les résultats de leurs recherches dans ce domaine, nous avons pu avoir ainsi une source de comparaison pour nos résultats.

3.1. Théorie

La tension de surface de solutions de AF a été mesurée au moyen du tensiomètre de du Noüy . Cet appareil est constitué d'un anneau en platine immergé dans la solution étudiée. La force nécessaire pour le détacher de la surface du liquide est mesurée en utilisant un fil de torsion (67). La force de détachement F est reliée à la tension

de surface par l'expression :

$$\gamma = \frac{\beta F}{4\pi r}$$

où r = rayon de l'anneau

β = facteur de correction

La valeur de tension de surface est lue directement sur l'appareil.

3.2. Résultats expérimentaux

3.2.1. Conditions expérimentales

- eau n° 50b (Mare aux Evées)
- force ionique KNO_3 0.1 M
- pH 2.85
- température 25 °C

3.2.2. Variation de la tension superficielle de l'eau en fonction de la concentration des acides fulviques

La tension superficielle de l'eau diminue de façon linéaire lorsque la concentration des AF augmente. Cependant, la diminution est faible : la valeur de la tension superficielle à 500 mg/l est d'environ 6 % plus faible par rapport à celle qui est mesurée pour le blanc (KNO_3 0.1 M). La figure 13 donne la variation de γ^{eau} en fonction du logarithme naturel de la concentration des AF exprimée en mole/litre. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 2.1. précédent, ce graphique permet de déterminer la constante d'adsorption des AF à l'interface air/eau, K , ainsi que la surface d'adsorption maximale du soluté, Γ_m . Ces valeurs sont groupées dans le tableau IX.

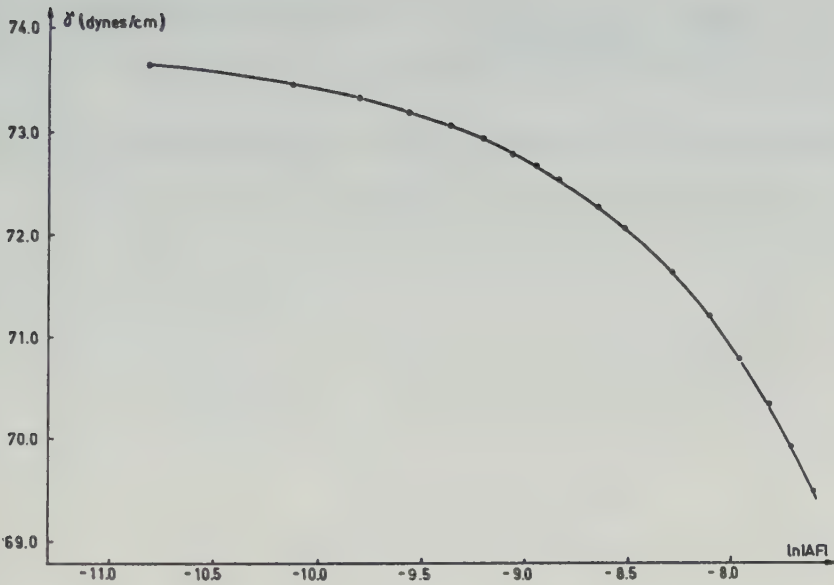


Figure 13 . Variation de la tension superficielle de l'eau en fonction du logarithme naturel de la concentration des AF exprimée en mole/l.

log K	Γ_m	surface spécifique	ΔG_a^0
3.8	$1.4 \cdot 10^{-10}$	118	- 31.6

Tableau IX . Constantes et paramètres caractérisant l'adsorption des AF à l'interface air/eau.

Unités : K : (1/mole)
 Γ_m : (mole/cm²)
 surface
 spécifique : (Å²/molécule)
 ΔG_a^0 : (kJ/mole)

3. 2. 3. Aspect thermodynamique de l'accumulation des acides fulviques à l'interface air/eau

La diminution de la tension superficielle des solutions aqueuses de AF a été enregistrée entre 10 et 40 °C. Elle est linéaire et comparable pour toutes les concentrations des AF comme le montre la figure 14.

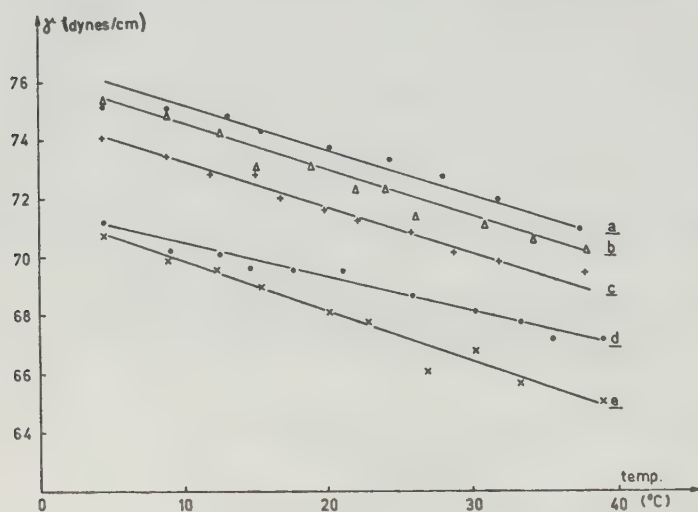


Figure 14 . Diminution de la tension superficielle des solutions aqueuses de AF en fonction de la température .

- a) $|AF| = 0 \text{ mg/l}$ b) $|AF| = 100 \text{ mg/l}$ c) $|AF| = 300 \text{ mg/l}$
d) $|AF| = 500 \text{ mg/l}$ e) $|AF| = 700 \text{ mg/l}$

Les graphiques $\sigma^* = f(\ln c_a)$ ont été établis pour des concentrations des AF comprises entre 0 et 780 mg/l.

Les paramètres et constantes qui en sont tirés sont donnés dans le tableau X .

goutte par rapport à l'état d'équilibre. Il était en effet nécessaire de savoir si ce dernier était atteint avant de commencer l'étude à l'équilibre de l'adsorption des AF à l'interface mercure/eau à partir des courbes électrocapillaires.

La comparaison entre les tableaux VI et VII montre que la constante d'adsorption déterminée à partir des courbes courant-temps est quatre à cinq fois plus petite que celle qui est déterminée au moyen des courbes électrocapillaires. Cette différence peut être liée au mode de détermination graphique des constantes ainsi qu'aux sources d'erreurs propres à chaque méthode.

L'enregistrement des courbes courant-temps permet de constater que les différences de courant entre deux concentrations de AF à un potentiel donné peuvent être parfois faibles (quelques nA pour une valeur de courant voisine de 30 à 40 nA). Les erreurs systématiques propres à cette méthode sont la cause d'une détermination moins précise de la constante d'adsorption K, mais cette méthode n'exige pas que le système se trouve dans un état d'équilibre.

Il faut souligner que la méthode basée sur la mesure des paramètres cinétiques donne une constante d'adsorption K dont l'ordre de grandeur est le même que celui de la constante déterminée selon la méthode basée sur les valeurs à l'équilibre.

Les sources d'erreurs expérimentales dans l'étude de l'adsorption à l'équilibre à partir des courbes électrocapillaires proviennent en particulier de la mesure du temps de goutte. La précision de cette mesure est estimée à $\pm 0,1$ seconde pour un temps de goutte moyen de 25 secondes.

Lorsque la concentration des AF est supérieure à 100 mg/l, on observe de façon non systématique une diminution moins importante, voire nulle, de la tension superficielle du mercure. La détermination graphique de la constante d'adsorption K en est alors influencée, constante qui est donnée, rappelons-le, par l'intersection des

deux asymptotes des courbes $\delta^* = f(\ln c_a)$. Cette diminution moins importante provoque un déplacement de l'intersection vers des valeurs plus négatives de l'abscisse et par conséquent, la valeur de K augmente.

Bien que la variation soit faible, il semble que la surface occupée par une molécule à l'interface mercure/eau ait tendance à augmenter lorsque le pH de la solution augmente. L'augmentation observée peut être due au fait qu'en pH acide, les groupements phénoliques et carboxyliques sont davantage protonnés qu'en milieu neutre. Par conséquent, les forces de répulsion dues à la proximité des charges négatives diminuent et la forme des molécules est moins déployée qu'en pH neutre.

Le caractère physique de l'adsorption des AF à l'interface mercure/eau est mis en évidence par la valeur de l'enthalpie standard d'adsorption ($\Delta H_a^0 = 0 \pm 3 \text{ kJ} \cdot \text{mole}^{-1}$)

La variation d'entropie standard d'adsorption est vraisemblablement due à la désorientation des molécules d'eau situées au voisinage immédiat de l'électrode, désorientation provoquée par l'adsorption des AF à l'interface (cf. § 4.4.).

La surface spécifique d'une molécule diminue ou reste stable lorsque la température de la solution augmente.

4.2. Interface air/eau

Avant de comparer les propriétés d'adsorption des AF aux interfaces, il faut relever que l'origine des AF utilisés pour l'étude d'adsorption à l'interface air/eau est la même que pour l'étude d'adsorption à

l'interface mercure/eau, mais les eaux ont été prélevées à des dates différentes (Mare aux Evées, eaux n° 50b et 50a respectivement). Des études préliminaires ont montré que les propriétés d'adsorption de ces AF à l'interface air/eau étaient relativement bien comparables, alors que ces propriétés sont un peu différentes à l'interface mercure/eau (cf. chapitre IV, §2.5.4.).

Dans les mêmes conditions de pH, la constante d'adsorption à l'équilibre K est plus faible à l'interface air/eau ($\log K = 3.8$) que celle qui est déterminée à l'interface mercure/eau à partir des courbes électrocapillaires ($\log K = 4.7$).

Si l'on considère que la valeur de la constante ne varie pas de façon sensible en fonction du pH dans l'étude cinétique, alors on constate en revanche que les deux constantes sont mieux comparables ($\log K = 3.8$ à l'interface air/eau et $\log K \approx 4.0$ à l'interface mercure/eau).

La surface occupée par une molécule à l'interface air/eau ($118 \text{ \AA}^2$) est plus importante qu'à l'interface mercure/eau ($29 \text{ \AA}^2$).

L'adsorption des AF à l'interface air/eau ne semble pas influencée par la température entre 10 et 40 °C. Cette observation est la même qu'à l'interface mercure/eau. On note toutefois une augmentation de la surface spécifique d'une molécule à l'interface air/eau avec la température.

Les résultats que nous avons obtenus sont comparables à ceux présentés par Chen et Schnitzer (10) (cf. chapitre I, § 3.2.). En effet, la diminution de la tension superficielle de solutions aqueuses de substances humiques dont les concentrations sont comprises entre 0 et 500 mg/l est de l'ordre de 15 % pour les

solutions de AF à pH 3.20 et de 1% pour les solutions de AH à pH 7.0 . La surface occupée par une molécule de AF ou de AH est de respectivement 96.5 et 40.4 Å². Le logarithme de la constante d'adsorption K que nous avons tirée du graphique $\delta^* = f(\log c_a)$ présenté par les auteurs est de 4.3 pour les AF et 2.4 pour les AH.

Dans notre expérience, la tension superficielle de l'eau diminue de quelque 6 % dans le même domaine de concentration et la surface occupée par une molécule (118 Å²) est du même ordre de grandeur que celle qui est trouvée pour une molécule de AF par Chen et Schnitzer. Finalement, la constante d'adsorption K que nous obtenons ($\log K = 3.8$) est un peu plus faible que celle que ces auteurs ont trouvée pour les AF ($\log K = 4.3$).

4.3. Interface résine/eau

Finalement, nos résultats de l'étude d'adsorption des AF à l'interface mercure/eau (cf. tableau VII) peuvent être comparés avec ceux de l'étude d'adsorption des acides humiques sur une résine macroréticulaire, étude présentée par Mantoura et Riley (19).

Le logarithme de la constante d'adsorption K qui est déduite de la pente du graphique $1/\Gamma = f(1/c_a)$ (où Γ est la concentration de surface des AH sur la résine et c_a est la concentration des AH en solution) vaut 4.8 . L'enthalpie et l'énergie libre standard, ΔH_a^0 et ΔG_a^0 , valent respectivement - 5.4 et - 36.4 kJ . mole⁻¹ à 21 °C.

4.4. Hypothèses sur la structure des acides fulviques aux interfaces

Si, malgré les différences des conditions expérimentales, les constantes d'adsorption à l'équilibre que nous avons obtenues à partir des courbes électrocapillaires sont du même ordre de grandeur que celle qui est donnée par Mantoura et Riley, alors on peut émettre l'hypothèse que le support sur lequel les acides humiques et fulviques s'adsorbent importe peu, ce qui met en évidence le caractère physique de ce genre d'adsorption. Selon le modèle de double couche présenté par Bockris (57), les molécules de solvant en contact direct avec le solide sont plus ou moins fortement orientées. L'adsorption des substances humiques dépendrait ainsi principalement de la faculté de ces dernières à repousser les molécules d'eau pour pénétrer dans la couche orientée.

Une constante d'adsorption des AF à l'interface air/eau un peu plus faible que celle des AF à l'interface mercure/eau indiquerait une moins grande affinité de ceux-ci pour la première interface. Cette affinité différente peut être expliquée par le fait que les AF sont hydrophiles de nature (10) et ne possèdent proportionnellement que peu de groupements hydrophobes capables de diminuer fortement la tension superficielle de l'eau. Il en résulte que leur accumulation à l'interface air/eau est moins prononcée qu'à l'interface mercure/eau.

La différence entre les surfaces occupées par une molécule à l'interface air/eau et mercure/eau laisse supposer que l'orientation des molécules n'est pas la même dans les deux cas. Par exemple, si celles-ci ont une structure plane comme le propose Schnitzer (68), elles peuvent être disposées de façon horizontale par rapport à

la surface de l'eau à l'interface air/eau, les groupements hydrophobes étant dirigés hors de la solution. A l'interface mercure/eau, la surface spécifique d'une molécule est plus petite; l'arrangement des molécules serait alors perpendiculaire par rapport à la goutte de mercure.

En revanche, si les molécules ont une forme sphérique, la surface spécifique d'une molécule à l'interface air/eau correspondrait à la surface naturelle qu'occupe une molécule alors qu'à l'interface mercure/eau, les molécules subiraient l'attraction électrostatique de l'électrode et auraient une forme plus compacte d'où diminution de la surface spécifique.

Chapitre IV : DETERMINATION POLAROGRAPHIQUE DES ACIDES FULVIQUES

Les techniques polarographiques ne figurent pas parmi les méthodes les plus utilisées pour la détermination des substances humiques (cf. chapitre I, §2). Or, nous avons vu dans le chapitre précédent que les acides fulviques s'adsorbent sur l'électrode à gouttes de mercure; il en résulte une modification de la structure de la double couche et par là du courant capacitif. L'enregistrement de celui-ci au moyen de diverses techniques polarographiques peut servir de base à la mise au point de méthodes de dosage des acides fulviques.

Nous avons analysé les possibilités offertes par :

- la polarographie normale
- la polarographie à impulsions
- la polarographie du type Kalousek
- la polarographie à tension alternative surimposée
- la suppression du maximum polarographique de la vague de réduction de l'oxygène. Comme nous le verrons, cette méthode n'est pas basée sur la mesure du courant capacitif.

1. Principes des méthodes polarographiques

1.1. Polarographie normale (Polarographie DC)

Un potentiel variant linéairement dans le temps est appliqué à l'électrode à gouttes de mercure (58 b). Le courant capacitif mesuré résulte de la formation, pour chaque goutte, de la double couche.

1. 2. Polarographie impulsionnelle

(Pulse Polarography)

Des impulsions d'amplitude constante sont superposées à la tension continue variant linéairement en fonction du temps (69). Une seule impulsion est appliquée par goutte. Les polarographes les plus sophistiqués permettent de choisir la durée et l'amplitude de l'impulsion ainsi que la période pendant laquelle le courant est mesuré. Le courant capacitif résultant de l'impulsion décroît selon $\exp(-t)$. Par conséquent, il est intéressant de le mesurer au moment où son action est prépondérante, à savoir au début de l'impulsion, lorsque des particules s'adsorbent sur l'électrode. L'avantage de cette méthode par rapport à la polarographie DC réside essentiellement dans le fait que l'on peut choisir le moment où le courant capacitif est enregistré.

1. 3. Polarographie du type Kalousek

La polarographie du type Kalousek dérive à la fois de la polarographie impulsionnelle et de la polarographie AC (70, 71) : des impulsions de potentiel sont superposées à une tension variant linéairement dans le temps. Si en polarographie impulsionnelle une seule impulsion est appliquée par goutte de mercure, en revanche dans la méthode de Kalousek la fréquence des ondes carrées alternatives peut être choisie, tout comme la tension de base des impulsions. Si cette dernière est fixe, le potentiel de l'électrode change périodiquement entre cette tension et le potentiel variant linéairement dans le temps.

On peut s'attendre à ce que le courant capacitif soit plus important en polarographie du type Kalousek qu'en polarographie DC ou impulsionnelle parce que l'électrode est chargée à différents po-

tentiels plusieurs fois durant la vie de la goutte, d'où une meilleure sensibilité de la méthode pour le dosage de particules s'adsorbant à l'électrode. En revanche, cette méthode ne permet pas de mesurer séparément le courant capacitif ou le courant faradaique comme en polarographie AC.

La polarographie selon Kalousek a permis l'étude de l'adsorption de substances organiques à l'électrode de mercure (72) et est appliquée avec succès à la détermination électrochimique des substances tensio-actives dans les eaux naturelles (73, 74).

1.4. Polarographie à tension sinusoïdale surimposée (Polarographie AC)

En polarographie AC, une tension sinusoïdale de faible amplitude (1 à 50 mV) est superposée à une tension variant linéairement dans le temps entre une électrode à goutte de mercure et une électrode de référence (75, 76, 77).

Le grand avantage de la méthode réside dans le fait que l'on peut mesurer le courant capacitif en éliminant au maximum le courant faradaique. En effet, il existe un certain déphasage entre le courant mesuré et la tension imposée, déphasage dû à la capacité C_d correspondant à la charge de la double couche de l'électrode et à la capacité provenant du processus de transfert de charge. Le courant capacitif est en quadrature de phase avec la tension sinusoïdale surimposée tandis que la composante faradaique est déphasée d'un angle qui dépend de la réversibilité du système électrochimique (cf. figure 15).

Cet avantage de la polarographie AC sur les autres méthodes rend moins gênante la réduction éventuelle de particules en solution, telle que, par exemple, la réduction des protons qui est spécialement évidente en polarographie DC.

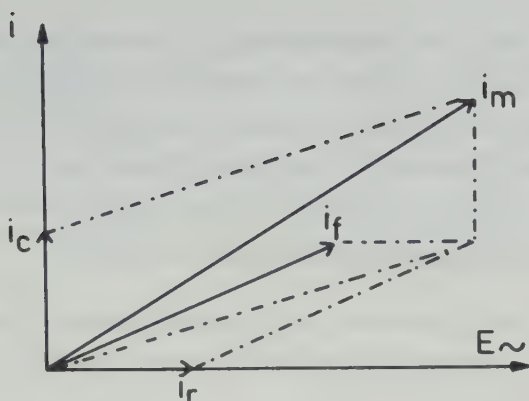


Figure 15 . Déphasage courant - potentiel en polarographie AC.

i_c = courant capacitif

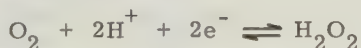
i_f = " faradaïque

i_r = " dû à la résistance de la solution

i_m = " mesuré

1. 5. Suppression par les AF du maximum polarographique de la vague de réduction de l'oxygène

En effectuant au contact de l'air la polarographie d'une solution d'électrolyte dilué, on enregistre le maximum de la vague de réduction de l'oxygène, qui passe du degré d'oxydation (0) au degré d'oxydation (-1) selon l'équation



Le système est rapide et la vague bien définie. La brusque chute du courant qui est observée indique qu'il s'agit d'un maximum de 1^{ère} espèce. Son origine est liée à l'agitation de la solution au voisinage de l'électrode, agitation provoquée par le mouvement du mercure à la suite de la répartition non uniforme de la densité de

charge à la surface de la goutte; en effet, le transfert de charge à la partie supérieure de la goutte est moins important qu'à la partie inférieure en raison de l'encombrement du capillaire.

Toute substance tensio-active s'adsorbant à la surface de l'électrode diminue les mouvements de la solution à la proximité de l'électrode et tend à supprimer les maxima polarographiques.

Le pouvoir suppressif de maximum d'un agent tensio-actif est caractérisé par des constantes spécifiques (78) définies par l'équation empirique :

$$\log \left[\frac{i_0}{i} \right] = c_A \cdot S + K_s$$

où : i_0 = courant du maximum de réduction sans agent suppressif

i = " " " " avec " "

c_A = concentration de l'agent suppressif

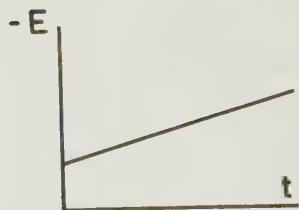
S = constante spécifique de suppression

K_s = constante

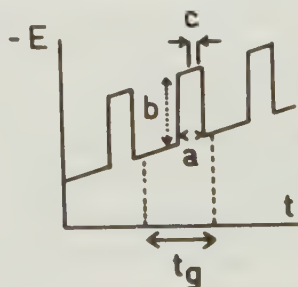
Le graphique $\log (i_0/i) = f(C_s)$ est une droite de pente S et d'ordonnée à l'origine K_s .

La constante S représente la dilution nécessaire de l'agent tensio-actif pour que la hauteur du maximum de la vague de réduction soit diminuée au $1/10$ de la valeur obtenue sans agent suppressif.

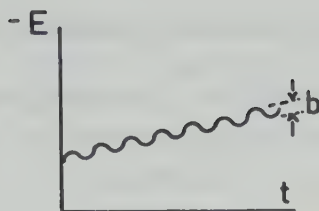
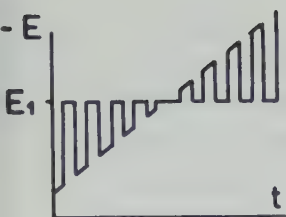
1. 6. Schémas de la variation du potentiel en fonction du temps des méthodes polarographiques



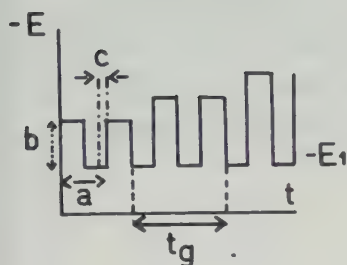
(1 et 5) Polarographie DC



(2) Polarographie impulsionnelle



(4) Polarographie AC



a = durée de l'impulsion

b = amplitude de l'impulsion

c = échantillonnage

t_g = temps de goutte

E_1 = tension de base des impulsions
en polarographie Kalousek

(3) Polarographie Kalousek K_1

2. Résultats expérimentaux

Remarque : L'appareillage utilisé a été mentionné dans le chapitre II. Il ne sera fait mention au début de chaque paragraphe que des renseignements techniques propres à chacune des méthodes ainsi que des conditions dans lesquelles les mesures ont été faites.

2.1. Polarographie normale

Conditions expérimentales : - eau n° 50a (Mare aux Evées)

- force ionique : KNO_3 0.1 M

- pH 2.85; 3.80; 5.0; 6.96; 10.80

- vitesse de balayage 2mV/sec

2. 1. 1. Balayages de potentiel

La présence de AF en solution se manifeste par une modification du courant enregistré en fonction du potentiel, modification provenant soit de la variation du courant capacitif, soit de l'augmentation du courant de réduction des protons en raison de la diminution de la surtension d'hydrogène (voir figure 16). La polarographie DC ne permet pas en effet de séparer ces deux facteurs. Relevons que la diminution de la surtension d'hydrogène peut provenir de l'augmentation de la capacité tampon des AF correspondant à l'augmentation de leur concentration.

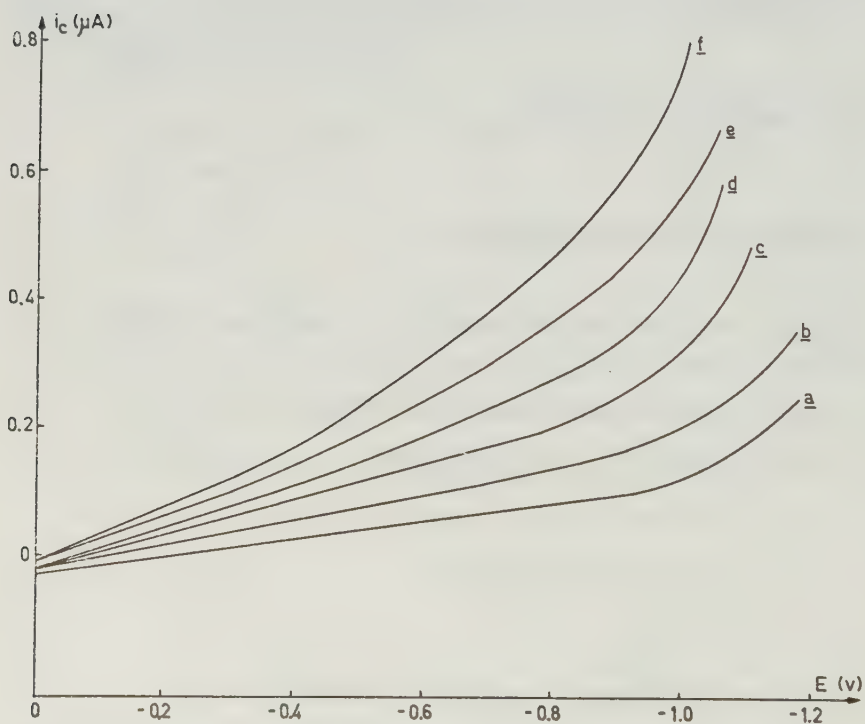
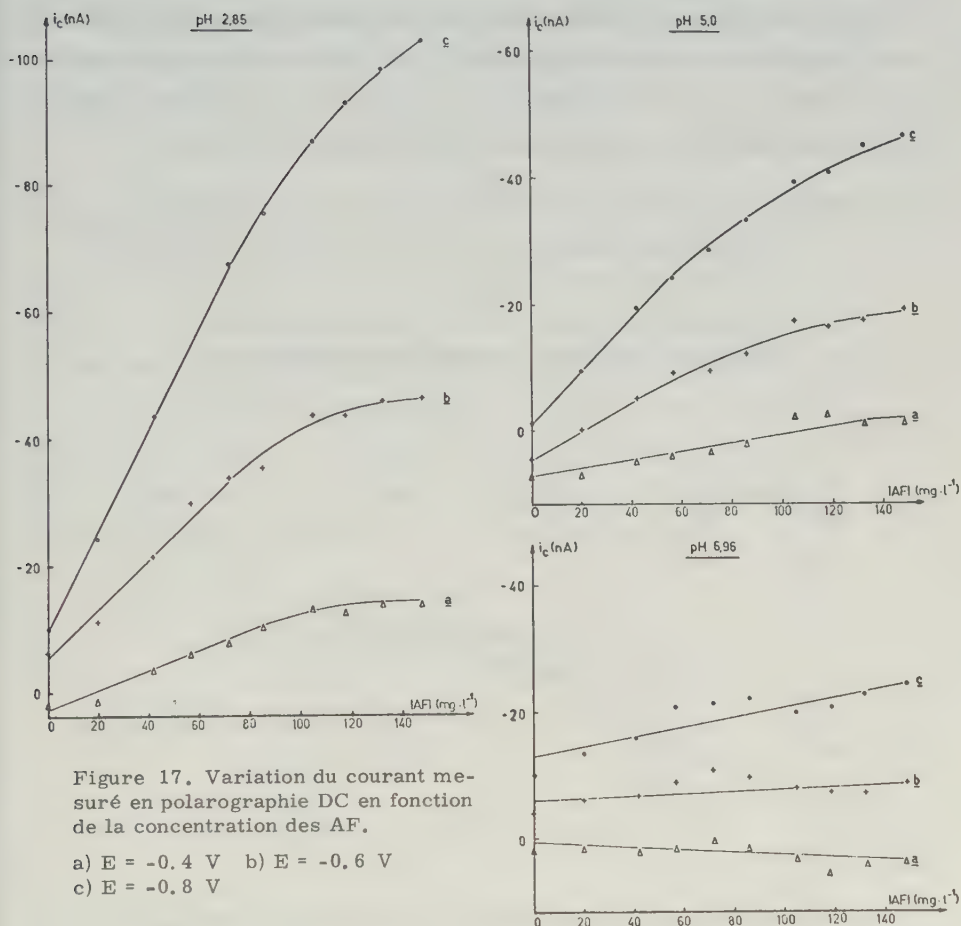


Figure 16 . Balayages de potentiel en polarographie DC . pH 2.85

Concentration des AF : a) 0 mg/l b) 20 mg/l
c) 40 mg/l d) 60 mg/l
e) 100 mg/l f) 140 mg/l

Par comparaison, nous avons enregistré les courbes $i = f(E)$ pour des solutions de tampon citrate dont la concentration pouvait être comparée à celle des solutions de AF (10^{-5} à 10^{-4} M). On n'observe aucune modification de l'allure des courbes avec l'augmentation de la capacité tampon, mais il faut relever que contrairement aux AF, le citrate ne s'adsorbe pas sur l'électrode.



La figure 17 présente l'évolution du courant capacitif en fonction de la concentration des AF à divers pH. En milieu neutre, aucune variation significative n'est observée quel que soit le potentiel envisagé. En revanche à pH 2.85, la modification du courant capacitif est linéaire jusqu'aux environs de 70 mg/l et est d'autant plus grande que le potentiel est négatif.

Compte tenu du fait que l'adsorption des AF s'effectue essentiellement aux potentiels positifs (cf. chapitre III, §2.2.2.), ces résultats semblent indiquer que les variations de courant mesurées ici sont dues principalement à une diminution de la surtension d'hydrogène.

Remarque : Le courant est mesuré entre le zéro électrique et la valeur enregistrée au moment de la chute de la goutte.

2.1.2. Influence de certains paramètres expérimentaux

a) pH

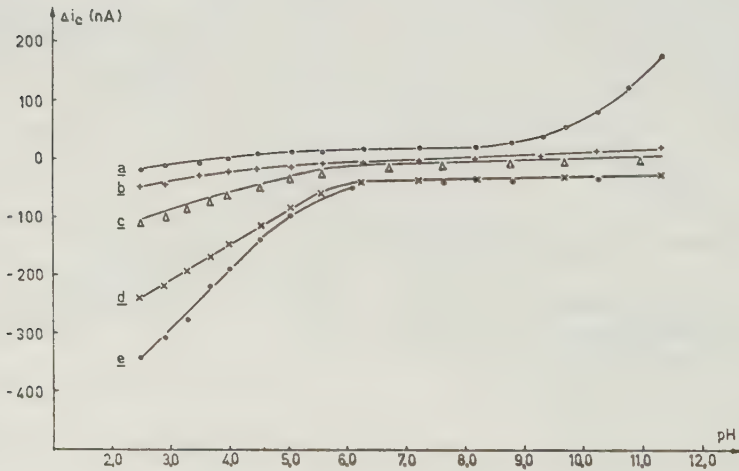


Figure 18. Influence du pH sur le courant mesuré en polarographie DC.

$$\Delta i_c = i_c^{[AF] = 55 \text{ mg/l}} - i_c^{[AF] = 0}$$

- a) $E = 0 \text{ V}$ b) $E = -0.3 \text{ V}$ c) $E = -0.6 \text{ V}$
d) $E = -0.9 \text{ V}$ e) $E = -1.0 \text{ V}$

Comme le montre la figure 18 , l'influence du pH de la solution sur la différence des courants mesurés Δi_c est négligeable pour tous les potentiels positifs par rapport au potentiel de charge nulle entre pH 5.0 et pH 8.5 . En milieu alcalin, l'oxydation du mercure provoque une variation rapide du courant à $E = 0$ V. C'est en milieu acide et pour les potentiels très négatifs que l'influence du pH se manifeste tout spécialement. Les résultats confirment que dans ces conditions, le courant mesuré dépend principalement de la réduction des protons.

b) Force ionique

L'influence de la force ionique sur la différence des courants mesurés Δi_c a été étudiée à pH 3.8 , 7.0 et 10.8, la concentration des électrolytes de base (KNO_3 , Na_2SO_4 , $CaCl_2$) augmentant de 0.01 à 0.5 M. L'ensemble des graphiques de la figure 19 montre qu'en général, une faible variation de la concentration d'électrolyte de base n'a pas d'incidence notable sur la valeur du courant mesuré lorsque la force ionique est comprise entre 0.1 et 0.5 M.

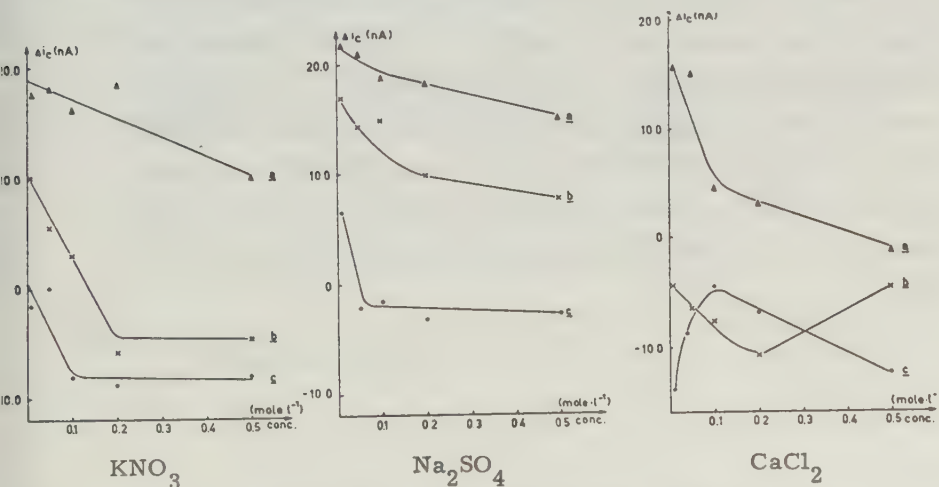


Figure 19a . Influence de la force ionique sur le courant mesuré en polarographie DC.

$E = -0.2$ V

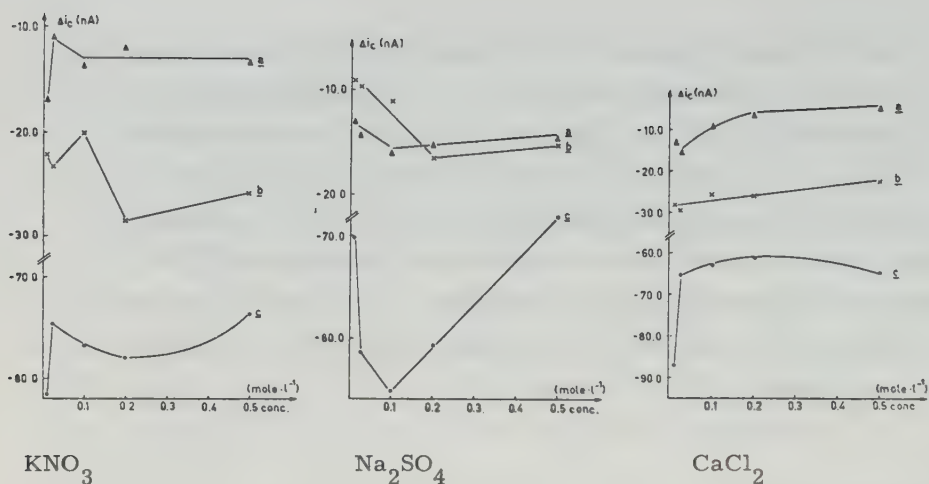


Figure 19b . cf. figure 19a

$$E = -0.8 \text{ V}$$

$$\Delta i_c = i_c |\text{AF}| = 35 \text{ mg/l} - i_c |\text{AF}| = 0$$

a) pH = 10.8 b) pH = 7.0 c) pH = 3.8

2.1.3. Conclusions

La variation du courant mesuré en polarographie DC est proportionnelle à la concentration des AF dans un domaine d'autant plus étendu que le pH est acide et le potentiel négatif. Cette technique polarographique ne permet cependant pas de distinguer si cette variation est due exclusivement au courant capacitif, à la réduction des protons ou à un mélange des deux phénomènes. C'est la raison pour laquelle d'autres techniques polarographiques ont été envisagées.

2.2. Polarographie impulsionnelle

Conditions expérimentales : - eau n° 50a (Mare aux Evées)

- force ionique : KNO_3 0.1 M
- pH 7.0
- vitesse de balayage 0.5 mV/sec
- impulsion appliquée 50 msec avant la chute de la goutte
- durée de l'impulsion 40 msec
- échantillonnage du courant entre 2 et 6 % de la durée de l'impulsion
- amplitude de l'impulsion a) 50 mV
b) 100 mV
c) 200 mV

2.2.1. Balayages de potentiel

Le balayage de potentiel effectué dans la solution d'électrolyte de base montre l'existence d'un courant capacitif maximum $i_c^{\max}$, situé dans la région du potentiel de charge nulle. Le potentiel de $i_c^{\max}$ se déplace vers des valeurs moins négatives lorsque l'amplitude de l'impulsion augmente (cf. tableau XI).

Amplitude de l'impulsion	Potentiel de $i_c^{\max}$
50 mV	-0.350 V
100 mV	-0.321 V
200 mV	-0.257 V

Tableau XI . Variation du potentiel de $i_c^{\max}$ en fonction de l'amplitude de l'impulsion.

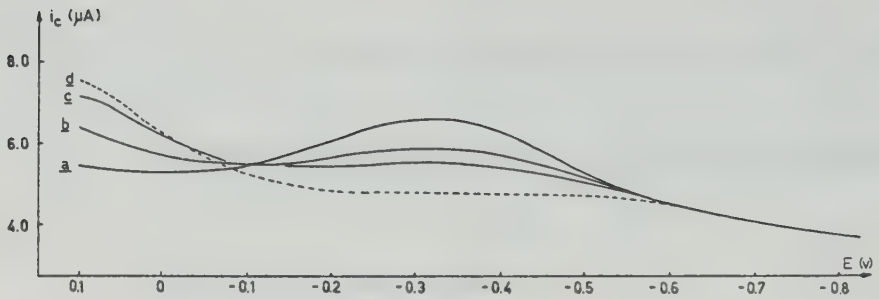


Figure 20 . Balayages de potentiel en polarographie impulsionnelle.
Amplitude des impulsions: 100 mV

- a) $|AF| = 0$ mg/l b) $|AF| = 20$ mg/l
c) $|AF| = 40$ mg/l d) $|AF| = 80$ mg/l

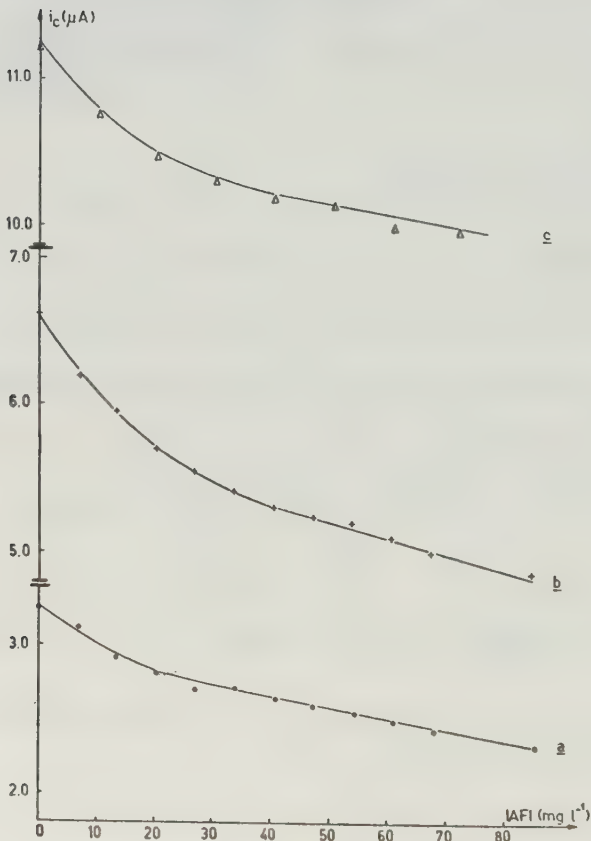


Figure 21 . Variation de $i_c^{\max}$ en fonction de la concentration des AF.

- Amplitude des impulsions : a) 50 mV b) 100 mV
c) 200 mV

La figure 20 montre que la présence des AF en solution provoque :

- une diminution du courant capacitif dans le domaine de potentiel où l'adsorption a lieu
- une augmentation du courant mesuré entre + 0.1 V et - 0.1 V , due vraisemblablement au courant faradaïque provenant de l'oxydation du mercure rendue plus facile par la présence des AF.

La diminution du courant capacitif maximum est fonction de la concentration des AF. La figure 21 montre que cette diminution n'est pas linéaire pour les concentrations inférieures à 40 mg/l, quelle que soit l'amplitude de l'impulsion envisagée. Soulignons qu'une amplitude d'impulsion de 100 mV occasionne la diminution la plus importante de $i_c^{\max}$.

2. 2. 2. Conclusions

La diminution du courant capacitif résultant de l'impulsion (courant mesuré à son point maximum) est plus importante mais non linéaire pour les concentrations de AF inférieures à 40 mg/l en milieu pH neutre.

Les résultats enregistrés sont d'une meilleure sensibilité et mieux reproductifs en polarographie impulsionnelle qu'en polarographie normale.

Le courant enregistré est une somme de courant faradaïque et capacitif, mais ce dernier a une action prépondérante dans les conditions expérimentales. La réduction des protons n'est plus aussi évidente qu'en polarographie normale, et si l'on enregistre la diminution du courant capacitif maximum, l'oxydation du mercure ne gêne pas.

2.3. Polarographie du type Kalousek

Conditions expérimentales : - eau n° 50b (Mare aux Evées)

- force ionique : KNO_3 0.1 M
- pH 2.90
- selon la notation de Heyrovsky, la méthode du type K_1 a été utilisée : l'amplitude des impulsions est variable et le courant est mesuré juste avant l'application de celles-ci
- tension de base des impulsions fixée à - 0.5 V (potentiel situé à proximité du potentiel de charge nulle, mais choix arbitraire)
- fréquence des impulsions 75 et 150 Hz
- vitesse de balayage 1.33 mV/sec

2.3.1. Balayages de potentiel

Le courant de charge en fonction du potentiel est présenté dans la figure 22 . L'augmentation de la concentration des AF provoque une variation du courant capacitif lorsque l'électrode est chargée positivement, ce qui correspond au domaine de potentiel où a lieu l'adsorption.

Quant aux graphiques de la figure 23 , ils donnent la différence des courants capacitifs enregistrés avec ou sans AF en fonction de la concentration des AF.

En appliquant une fréquence de 75 Hz, la variation du courant capacitif est pratiquement linéaire entre 0 et 100 mg/l pour tous les potentiels envisagés. La linéarité est moins bien respectée avec une fréquence de 150 Hz.

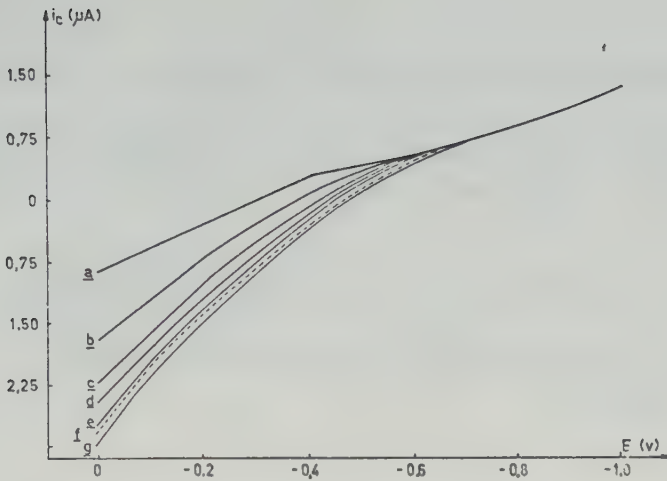
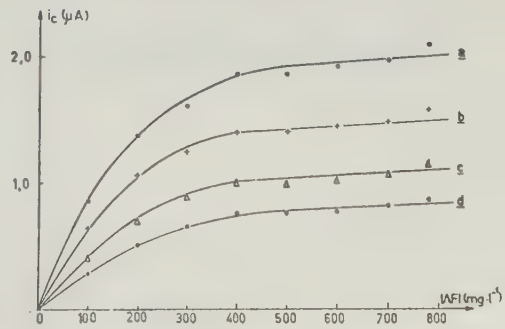
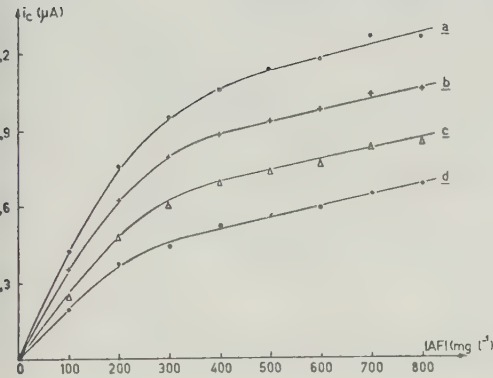


Figure 22 . Balayages de potentiel en polarographie du type Kalousek.
Fréquence des impulsions 150 Hz.

- a) $|AF| = 0 \text{ mg/l}$ b) $|AF| = 100 \text{ mg/l}$ c) $|AF| = 200 \text{ mg/l}$
d) $|AF| = 300 \text{ mg/l}$ e) $|AF| = 400 \text{ mg/l}$ f) $|AF| = 700 \text{ mg/l}$
g) $|AF| = 780 \text{ mg/l}$



fréquence = 75 Hz

fréquence = 150 Hz

Figure 23 . Variation du courant capacitif $i_c = i_c^{AF} - i_c^O$ en fonction de la concentration des AF.

- a) $E = 0 \text{ V}$ b) $E = -0.1 \text{ V}$ c) $E = -0.2 \text{ V}$ d) $E = -0.3 \text{ V}$

2.3.2. Conclusions

En travaillant à des potentiels peu négatifs, la polarographie du type Kalousek permet de doser les AF dans une large gamme de concentration.

Cette méthode présente l'avantage de n'être pas sensible à la réduction des protons au contraire de la polarographie normale et son domaine d'application est plus vaste que celui de la polarographie impulsionnelle.

2.4. Polarographie AC

Conditions expérimentales : - eau n° 50a (Mare aux Evées)

- force ionique : KNO_3 0.1 M
- pH 2.90; 3.80; 7.30; 11.0
- amplitude de la tension sinusoïdale surimposée $\Delta E = 10 \text{ mV}$
- fréquence 400 Hz
- ajustement de phase 90° (enregistrement du courant capacitif)
- vitesse de balayage 2 mV/sec

2.4.1. Balayages de potentiel

Les courbes $i_c = f(E)$ sont comparables à celles obtenues en polarographie impulsionnelle. La position du courant capacitif maximum ($E = -0.365 \text{ V}$) semble indépendante de la fréquence entre 100 et

700 Hz. La présence des AF en solution provoque une diminution du courant capacitif dans le domaine de potentiel où l'adsorption a lieu. (cf. figure 24).

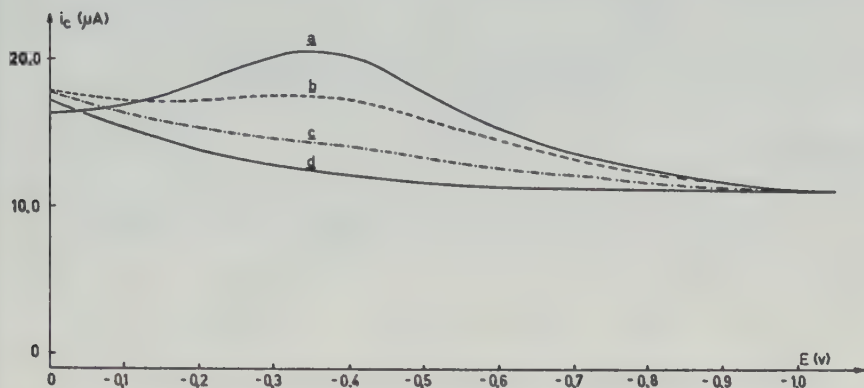


Figure 24 . Balayages de potentiel en polarographie AC.
Fréquence 400 Hz.

- a) $[AF] = 0 \text{ mg/l}$ b) $[AF] = 20 \text{ mg/l}$
c) $[AF] = 60 \text{ mg/l}$ d) $[AF] = 120 \text{ mg/l}$

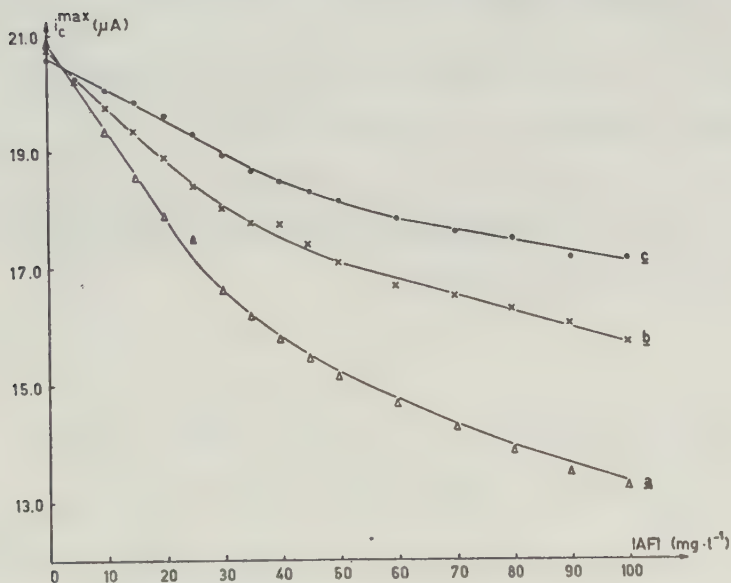


Figure 25 . Variation de $i_c^{\max}$ en fonction de la concentration des AF.

- a) $\text{pH} = 3.8$ b) $\text{pH} = 7.3$ c) $\text{pH} = 11.0$

A la fréquence de 400 Hz , la diminution du courant capacitif maximum $i_c^{\max}$ est plus importante en milieu acide qu'en milieu basique, comme le montre la figure 25 .

2. 4. 2. Influence de certains paramètres expérimentaux

a) Fréquence

Selon la théorie (75), le courant capacitif est directement proportionnel à la fréquence :

$$(i)_c = 0.51 \cdot \frac{6}{5} \cdot \frac{\Delta E}{\pi} \cdot m^{2/3} \cdot t_g^{2/3} \cdot \omega \cdot C_d$$

où : ΔE = amplitude de la tension sinusoïdale surimposée

m = débit de mercure

t_g = temps de goutte

ω = fréquence

C_d = capacité différentielle

La figure 26 permet de constater que cette relation n'est plus valable lorsque la fréquence est supérieure à 300 Hz.

Par la suite, la fréquence de 400 Hz a été utilisée parce que les résultats sont plus reproductibles qu'à 700 Hz et la diminution de $i_c^{\max}$ plus importante qu'à 100 Hz.

b) pH

La variation de la différence des courants capacitifs $i_c^{\max}$ en fonction du pH est reportée dans la figure 27 .

En milieu acide, l'erreur commise sur la mesure de $i_c^{\max}$ est négligeable si l'on tolère une variation de 0.05 unité de pH en cours d'expérience. A noter que l'erreur augmente faiblement avec la concentration des AF.

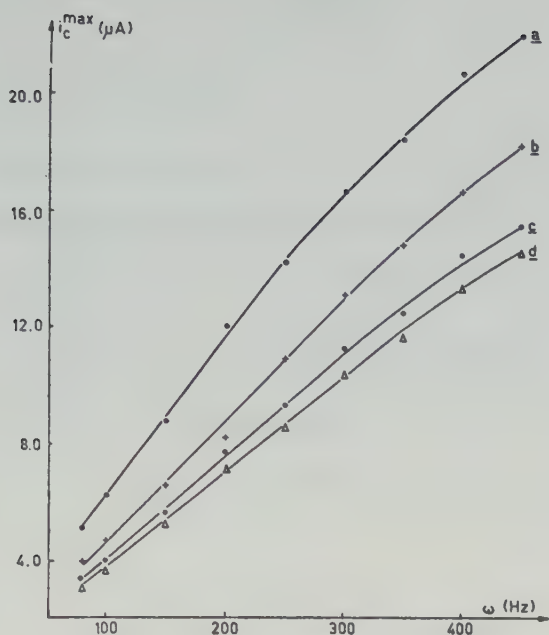


Figure 26 . Influence de la fréquence sur $i_c^{\max}$. pH 2.90

a) $|AF| = 0$ mg/l b) $|AF| = 30$ mg/l
c) $|AF| = 60$ mg/l d) $|AF| = 90$ mg/l

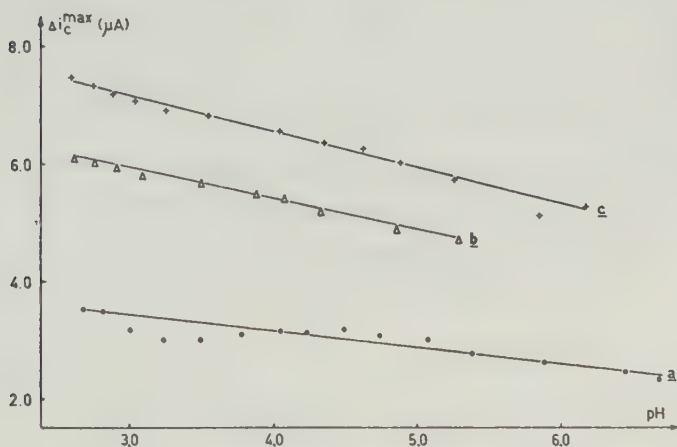


Figure 27 . Influence du pH sur la différence des courants capacitatifs maximum .

$\Delta i_c = i_c^o - i_c^{AF}$. Milieu KNO_3 0.1 M . Fréquence 400 Hz.

a) $|AF| = 30$ mg/l b) $|AF| = 60$ mg/l c) $|AF| = 90$ mg/l

c) Force ionique

La polarographie AC est particulièrement sensible à la résistance de la solution. En effet, le courant mesuré représente la somme du courant alternatif faradaique, du courant alternatif capacitif et du courant alternatif dû à la résistance de la solution (cf. figure 15). Il est alors utile de connaître l'évolution du courant capacitif en fonction de la force ionique afin de savoir s'il est nécessaire d'ajouter un électrolyte dans une eau de faible force ionique avant de doser les AF qu'elle contient. (cf. figure 28).

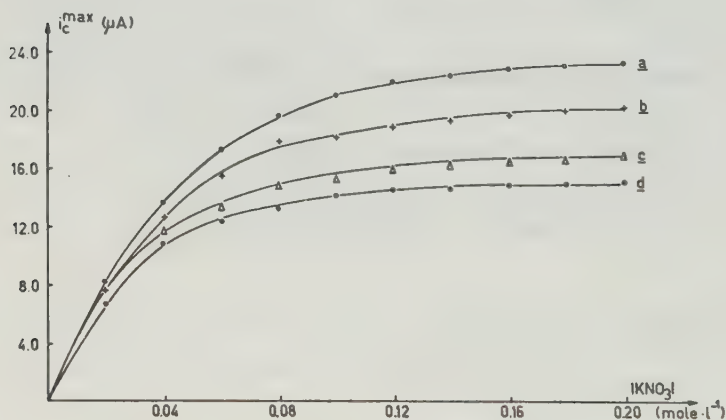


Figure 28 . Influence de la force ionique sur $i_c^{\max}$.

pH 2,90 . Fréquence 400 Hz.

- a) $|AF| = 0 \text{ mg/l}$ b) $|AF| = 25 \text{ mg/l}$
c) $|AF| = 50 \text{ mg/l}$ d) $|AF| = 75 \text{ mg/l}$

Une faible variation de la force ionique, à condition que cette dernière soit supérieure à 0,1 M, ne provoque pas une erreur importante dans la mesure de $i_c^{\max}$. Par précaution, la force ionique d'une eau naturelle a toujours été ajustée à 0,1 M avant chaque expérience, étant donné que la teneur en sels dissouts d'une eau naturelle non polluée par une activité industrielle est souvent com-

prise entre 5.10^{-4} et 10^{-2} M.

2. 4. 3. Etude comparative des propriétés d'adsorption d'acides fulviques de provenances diverses

L'influence de certains paramètres expérimentaux étant connue, il était intéressant de comparer les propriétés d'adsorption des AF sur la goutte de mercure en analysant des eaux de provenances différentes.

La nature de ces eaux ainsi que les pré-traitements effectués ont été mentionnés dans le chapitre II.

Précisons que le pH des solutions analysées a été fixé à 2.90 , la force ionique à 0.1 M et la fréquence de la tension sinusoïdale surimposée à 400 Hz.

Comme le montre la figure 29 , la diminution du courant capacitif maximum, enregistré au potentiel $E = - 0.365$ V , est linéaire entre 0 et 30 mg/l pour toutes les eaux analysées.

Les pentes des droites $i_c^{\max} = f(|AF|)$, calculées entre 0 et 30 mg/l, permettent de comparer les propriétés d'adsorption des divers AF. Elles sont d'autant plus négatives que les AF s'adsorbent fortement sur l'électrode . Elles ont été déterminées en considérant que les AF ont un poids moléculaire moyen de 1000 (cf. chapitre II, § 2.). Les valeurs sont regroupées dans le tableau XII .

A l'exception des extraits de feuilles ou d'épines (eaux n° F4 et F3), il faut souligner que les propriétés d'adsorption restent sensiblement les mêmes, quelle que soit l'origine des AF : la valeur de la pente calculée pour les AF de l'eau du fleuve Zaïre (eau n° 3) n'est que deux fois plus élevée que celle obtenue pour les AF de l'eau du Bois des Lattes (eau n° 41a).

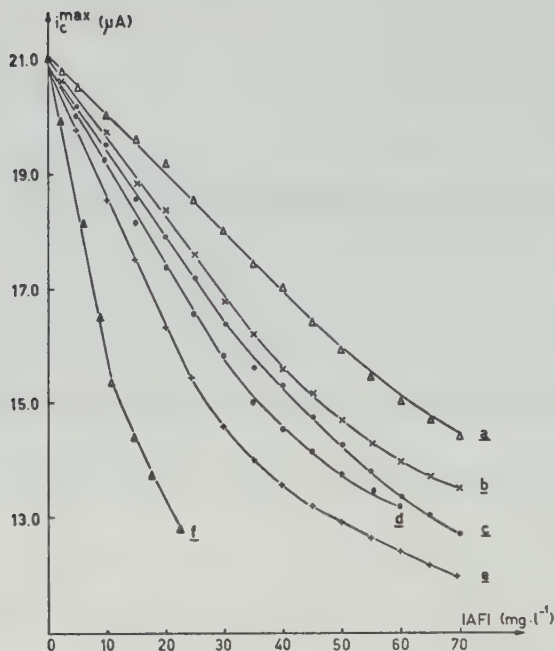


Figure 29 . Variation de $i_c^{\max}$ en fonction de la concentration des AF d'origines diverses.

pH 2.90 . Fréquence 400 Hz.

a) eau n° 41a b) eau n° 24 c) eau n° 1
d) eau n° 11 e) eau n° F4 f) eau n° F3

Eau n°	Pente $\left[\frac{\mu A \cdot l}{mole} \right]$	Eau n°	Pente $\left[\frac{\mu A \cdot l}{mole} \right]$
41a	$- 0.99 \cdot 10^5$	11	$- 1.76 \cdot 10^5$
2	$- 1.11 \cdot 10^5$	22	$- 1.77 \cdot 10^5$
24	$- 1.41 \cdot 10^5$	3	$- 1.81 \cdot 10^5$
50a	$- 1.50 \cdot 10^5$	F4	$- 2.33 \cdot 10^5$
1	$- 1.51 \cdot 10^5$	F3	$- 6.56 \cdot 10^5$
10	$- 1.72 \cdot 10^5$		

Tableau XII . Pentés des droites $i_c^{\max} = f(|AF|)$ pour diverses eaux.

Selon les résultats obtenus, il semble aléatoire d'établir une classification des eaux selon leur origine compte tenu de la précision offerte par la méthode. Parmi les sources d'erreurs, mentionnons :

- la détermination de la concentration des AF dans la solution-mère par densité optique ($\pm 5\%$)
- poids moléculaire moyen des AF fixé arbitrairement à 1000 pour toutes les solutions
- reproductibilité des mesures ($\pm 5\%$).

2. 4. 4. Propriétés d'adsorption d'acides fulviques de poids moléculaires différents

Des études systématiques effectuées récemment dans nos laboratoires ont permis de mettre en évidence que certains paramètres doivent être contrôlés rigoureusement lors de l'utilisation de l'ultrafiltration pour assurer une séparation reproductible des AF selon leurs poids moléculaires (52). L'étude de l'adsorption de certaines fractions des AF a été faite sans soupçonner l'importance de ces paramètres; par conséquent, les résultats sont donnés sous toute réserve.

L'eau n° 50a a été fractionnée avec des membranes Amicon Diaflo UM 05 et PM 10, afin d'obtenir, respectivement, des fractions contenant des AF de $PM < 250$ et $250 < PM < 10000$.

Les pentes des graphiques $i_c^{\max} = f(\text{AF})$, calculées entre 0 et 10 mg/l et données en $\frac{\mu A \cdot l}{mg}$, figurent dans le tableau XIII.

Il est délicat de tirer des conclusions à partir des résultats mentionnés ci-dessous, si l'on tient compte des commentaires donnés dans le paragraphe 2.4.3. précédent ainsi que des remarques données au début de ce paragraphe. Mentionnons cependant que pour une

autre série d'expériences, la pente de la fraction I était aussi plus forte que celle des deux autres fractions. Ce qui indiquerait que les propriétés d'adsorption des matières organiques à faibles poids moléculaires ($PM < 250$) seraient légèrement plus importantes que celles des AF de poids moléculaires compris entre 250 et 10000 ou celles des AH ($PM > 10000$).

	Fraction I ($PM < 250$)	Fraction II ($250 < PM < 10000$)	Fraction III (concentrat total)
pentes $\left[\frac{\mu A \cdot l}{mgr} \right]$	- 0.246	- 0.168	- 0.151

Tableau XIII . Pentcs des droites $i_c^{\max} = f(|AF|)$ pour différentes fractions de AF.

Milieu pH 2.90 . Force ionique KNO_3 0.1 M

2. 4. 5. Etude des propriétés d'adsorption de composés modèles d'acides fulviques

Le but de cette étude était de voir s'il existait une relation entre les divers groupements fonctionnels fixés sur une molécule de structure parfaitement définie et relativement proche de la structure supposée des AF ou de leurs unités monomères (8) et les propriétés d'adsorption de la molécule.

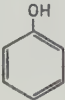
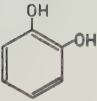
Les conditions expérimentales précisées auparavant ont été respectées : pH des solutions fixé à 2.90 ; force ionique KNO_3 0.1 M ; fréquence 400 Hz.

Le domaine de concentration envisagé s'étend de $5 \cdot 10^{-6}$ M à 10^{-3} M, ce qui correspond au domaine de concentration des solutions de AF de poids moléculaire estimé à 1000.

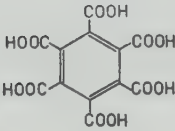
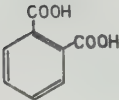
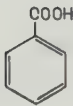
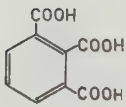
Les résultats expérimentaux montrent que la diminution du courant capacitif maximum $i_c^{\max}$ est linéaire pour tous les composés entre 10^{-5} M et 10^{-4} M, ce qui équivaut au domaine de concentration des AF compris entre 10 et 100 mg/l.

Les composés sont regroupés ci-dessous selon le genre de groupements fonctionnels qu'ils possèdent et selon la pente (par ordre croissant) correspondant à la diminution linéaire du courant capacitif mesuré à $E = -0.365$ V, entre 10^{-5} et 10^{-4} M.

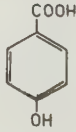
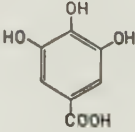
A) Composés phénoliques

		Pentes ($\mu A \cdot l/mole$)	Poids moléculaire
a) Phénol		$+ 2.25 \cdot 10^2$	94.1
b) Pyrogallol		$- 5.61 \cdot 10^3$	126.1
c) Pyrocatechol		$- 5.77 \cdot 10^3$	110.1
d) Hydroquinone		$- 1.58 \cdot 10^4$	110.1

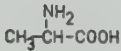
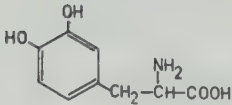
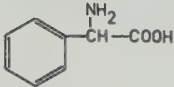
B) Composés benzoïques

		Pentes ($\mu\text{A} \cdot \text{l/mole}$)	Poids moléculaires
e) Acide mellitique		$- 1.46 \cdot 10^3$	342.2
f) Acide phtalique		$- 1.42 \cdot 10^4$	166.1
g) Acide benzoïque		$- 1.75 \cdot 10^4$	122.1
h) Acide hémimellitique		$- 1.96 \cdot 10^4$	210.1

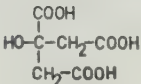
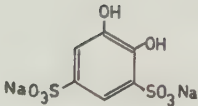
C) Composés mixtes phénoliques-benzoïques

i) Acide 4-hydroxybenzoïque		$- 2.92 \cdot 10^4$	138.1
j) Acide gallique		$- 4.14 \cdot 10^4$	170.1

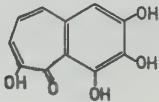
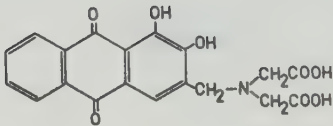
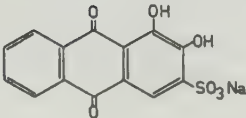
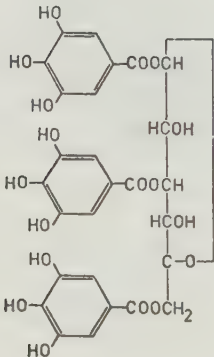
D) Acides aminés

		Pentes ($\mu\text{A} \cdot \text{l/mole}$)	Poids moléculaires
k) β - Alanine		$+ 6.79 \cdot 10^2$	89.1
l) L - Dopamine		$- 3.73 \cdot 10^4$	197.2
m) L - Phénylalanine		$- 4.29 \cdot 10^4$	151.2

E) Composés divers

n) Acide citrique		$+ 5.88 \cdot 10^3$	192.1
o) Tiron		$+ 2.64 \cdot 10^3$	314.2

F) Composés à plusieurs cycles

		Pentes ($\mu\text{A} \cdot \text{l/mole}$)	Poids moléculaires
p)	Purpurogalline		$- 4.63 \cdot 10^4$ 220.2
q)	Alizarin Complexon		$- 1.28 \cdot 10^5$ 385.3
r)	Alizarin S		$- 2.04 \cdot 10^5$ 342.3
s)	Acide tannique (ex. corilagin)		$- 3.73 \cdot 10^5$ 636.6

Au vu des résultats, il semble difficile d'énoncer des "règles d'adsorption sur électrode à gouttes de mercure", mais les constatations suivantes s'imposent :

- 1) Les pentes des graphiques $i_c^{\max} = f(|AF|)$ établis lors de l'étude des diverses eaux contenant des AF varient entre $- 0.99 \cdot 10^5$ et $- 1.81 \cdot 10^5$ (en ne tenant pas compte des pentes obtenues pour les extraits de feuilles ou d'épines qui, elles, sont plus fortes). Ces pentes sont en relation avec les propriétés d'adsorption des molécules : plus la pente est négative, plus les molécules s'adsorbent. On peut alors relever que parmi les molécules modèles d'acides fulviques étudiées, l'Alizarin Complexon, l'Alizarin S et l'acide tannique sont les seules à présenter des propriétés d'adsorption comparables à celles des AF. Cette observation n'est pas étonnante, parce que les structures de ces molécules sont les plus voisines des molécules étudiées de la structure présumée des AF à poids moléculaires faibles.
- 2) La comparaison entre le comportement du phénol et de l'acide benzoïque, du pyrocatéchol et de l'acide phtalique, du pyrogallole et de l'acide hémimellitique permet de mettre en évidence l'importance des groupements $-COOH$ par rapport aux groupements $-OH$ sur les propriétés d'adsorption des molécules. En effet, les valeurs des pentes des molécules à groupements carboxyliques sont toujours plus élevées que les valeurs des pentes des molécules à groupements phénoliques correspondants.
- 3) De même, l'adjonction d'un groupement $-COOH$ sur le pyrogallole, donnant ainsi l'acide gallique, augmente les propriétés d'adsorption de la molécule.
- 4) L'acide 4-hydroxybenzoïque possède des propriétés d'adsorption

supérieures aux molécules avec lesquelles on peut le comparer, soit l'acide benzoïque (- OH en moins), le phénol (- COOH en moins), l'hydroquinone (- OH à la place de - COOH).

- 5) Les propriétés d'adsorption de la L-Dopamine et de la L-Phénylalanine sont parmi les plus fortes des molécules à un seul cycle.

En résumé, cette étude des propriétés d'adsorption de quelques composés modèles d'acide fulvique sur l'électrode à gouttes de mercure a permis de souligner l'importance des groupements - COOH ou de la taille des molécules sur ces propriétés, mais il n'est guère possible d'extrapoler les résultats obtenus au comportement des AF, puisque leur structure n'est pas unique et bien définie, mais composée vraisemblablement d'aggrégats de tailles diverses.

2. 4. 6. Conclusions

La diminution du courant capacitif mesuré en son point maximum est linéaire en fonction de la concentration des AF jusqu'à 30 mg/l, mais la méthode peut être utilisée dans un domaine de concentration s'étendant jusque vers 70 mg/l.

L'intérêt de la polarographie AC repose sur le fait qu'il est possible, grâce à l'ajustement de phase, de ne mesurer que la composante capacitive du courant alternatif. La réduction éventuelle d'une particule devient ainsi beaucoup moins gênante lors de l'étude des propriétés d'adsorption des AF sur l'électrode à gouttes de mercure.

2. 5. Suppression par les AF du maximum polarographique de la vague de réduction de l'oxygène

Conditions expérimentales : -eaux n° 50a et 50b (Mare aux Evées)

- force ionique : $\text{KNO}_3 \ 1.4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
- pH 2.85
- température $20^\circ \pm 0.5^\circ \text{ C}$
- électrode de référence
 $\text{Ag/AgCl/KCl sat/KNO}_3 \ 1.4 \cdot 10^{-3} \text{ M/sol.}$

Remarques :

- a) Ces conditions ont été appliquées de façon générale dans cette étude. Le caractère suppressif de maximum polarographique que possèdent les AF a été également analysé dans des milieux différents (cf. § 2. 5. 2. et 2. 5. 3.).
- b) La force ionique des concentrats de AF n'a jamais été amenée à la valeur de celle de l'électrolyte de base ($\text{KNO}_3 \ 1.4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) pour deux raisons. D'une part, le volume total des ajouts du concentrat des AF à la solution d'électrolyte de base est faible (généralement inférieur à 3 % du volume total); d'autre part, la force ionique des solutions des AF décarbonatées est déjà comprise entre $3 \cdot 10^{-3}$ et 10^{-2} M environ (53).

2. 5. 1. Polarogrammes du maximum de réduction de l'oxygène

La figure 30 représente la diminution du maximum polarographique de la vague de réduction de l'oxygène enregistrée en polarographie DC en présence des AF.

L'augmentation de la concentration de ces derniers provoque :

- une diminution assez rapide du courant du maximum ; ce maximum disparaît totalement si la concentration des AF est supérieure à 10 mg/l'.
- un déplacement de la valeur du potentiel du maximum vers les potentiels moins négatifs (cf. tableau XIV)
- un étalement de plus en plus prononcé de la vague.

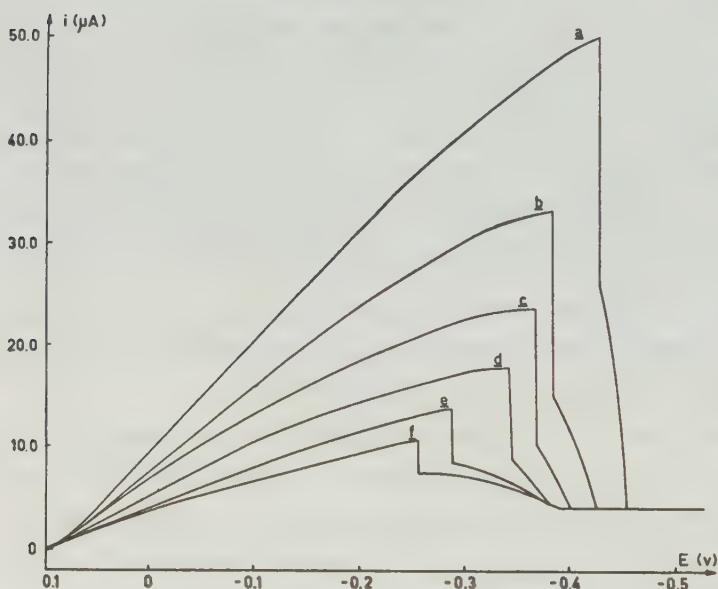


Figure 30 . Disparition du maximum polarographique de réduction de l'oxygène en présence des AF.

Eau n° 50b.

- a) $|AF| = 0$ mg/l b) $|AF| = 2$ mg/l c) $|AF| = 4$ mg/l
d) $|AF| = 6$ mg/l e) $|AF| = 8$ mg/l f) $|AF| = 10$ mg/l

$ AF $ (mg/l)	$E_{\text{réd}}$ (V)	$\log (i_0/i)$
0	- 0.423	
2.0	- 0.380	0.18
4.0	- 0.365	0.36
6.0	- 0.340	0.51
8.0	- 0.282	0.65
10.0	- 0.251	0.81

Tableau XIV . Déplacement du potentiel $E_{\text{réd}}$ du maximum de réduction de l'oxygène et valeurs de $\log (i_0/i)$ en fonction de la concentration des AF.

i_0 = courant du maximum mesuré sans AF
 i = " " " " avec AF

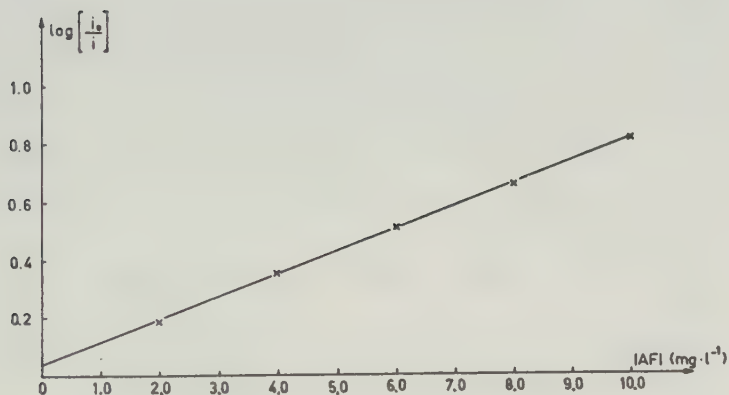


Figure 31 . Variation du $\log (i_0/i)$ en fonction de la concentration des AF.

Eau n° 50b.

Pente $S = 0.078 \text{ (l/mgr)}$ ou $7.8 \cdot 10^4 \text{ (l/mole)}$

Ordonnée à l'origine $K_s = 0.04$

2. 5. 2. Influence de certains paramètres expérimentaux

a) pH

Comme pour les autres méthodes polarographiques, l'influence du pH se manifeste surtout en milieu acide. La figure 32 représente l'influence du pH sur l'intensité du courant du maximum de réduction de l'oxygène.

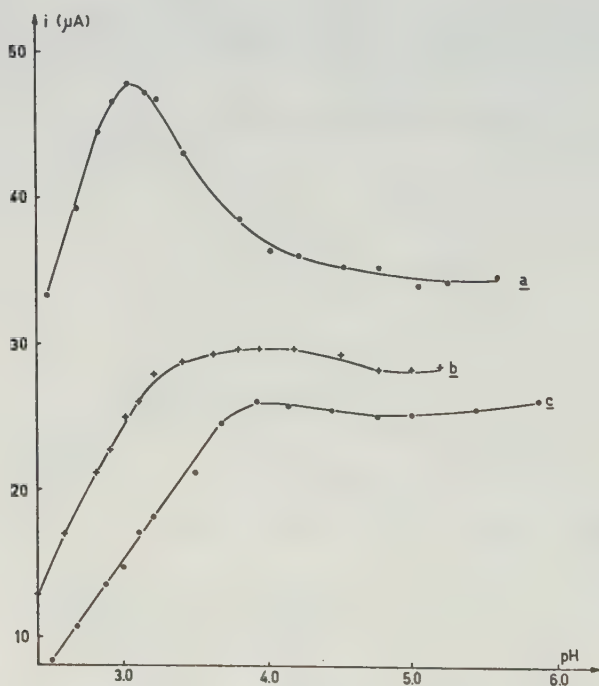


Figure 32 . Influence du pH en milieu acide sur l'intensité du courant du maximum de réduction de l'oxygène.

Eau n° 50a.

a) $[AF] = 0 \text{ mg/l}$ b) $[AF] = 3.0 \text{ mg/l}$ c) $[AF] = 6.9 \text{ mg/l}$

L'influence du pH n'est significative qu'en milieu $\text{pH} < 4$. Il est alors indispensable d'éviter toute variation du pH de la solution.

b) Force ionique

Selon Heyrovsky (79), la force ionique de la solution doit être comprise entre 10^{-3} et 10^{-2} M pour que le maximum de la vague de réduction de l'oxygène soit le mieux développé. Dans ce domaine de concentration, on remarque que la variation du courant de réduction est linéaire à pH 2.85 (cf. figure 33).

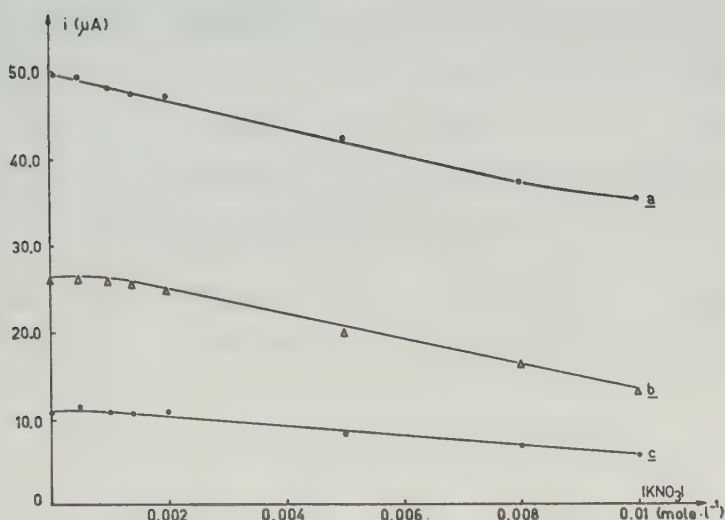


Figure 33 . Diminution du courant du maximum de réduction de l'oxygène en fonction de la concentration de l'électrolyte de base.

pH 2.85

a) $|AF| = 0$ mg/l b) $|AF| = 3.0$ mg/l c) $|AF| = 6.9$ mg/l

A noter que si la concentration de l'électrolyte de base est supérieure à 10^{-2} M, on n'observe plus une chute brutale du courant, mais une bosse qui tend à disparaître lorsque la concentration de l'électrolyte augmente encore.

2. 5. 3. Suppression par les AF du maximum de réduction de l'oxygène dans divers milieux

Les vagues de réduction ont été enregistrées au moyen d'un polarographe Metrohm E 261; les valeurs des pentes S des graphiques $\log(i_0/i) = f(|AF|)$ sont regroupées dans le tableau XV. L'eau n° 50b a été utilisée dans cette expérience.

Milieux			S	
			(l/mgr)	(l/mole)
1) KNO ₃	$1.4 \cdot 10^{-3}$ M; pH	5.0	0.040	$4.0 \cdot 10^4$
2) KNO ₃	$1.4 \cdot 10^{-3}$ M; pH	3.80	0.047	$4.7 \cdot 10^4$
3) KNO ₃	$1.4 \cdot 10^{-3}$ M; pH	2.90	0.056	$5.6 \cdot 10^4$
4) NH ₄ OH	$1.0 \cdot 10^{-1}$ M; pH	11.35	0.063	$6.3 \cdot 10^4$
5) KNO ₃	$4.0 \cdot 10^{-3}$ M; pH	2.90	0.065	$6.5 \cdot 10^4$
6) KNO ₃	$8.0 \cdot 10^{-3}$ M; pH	2.90	0.103	$1.0 \cdot 10^5$

Tableau XV . Suppression par les AF du maximum de réduction de l'oxygène dans divers milieux.

Remarque : Plus la valeur de la pente S est élevée, plus le caractère suppressif de maximum des AF est marqué.

Pour une force ionique de $1.4 \cdot 10^{-3}$ M, le caractère suppressif de maximum polarographique que possèdent les AF augmente légèrement lorsque le pH diminue (milieux 1, 2, 3). Ce caractère des AF est comparable à pH 2.90 en milieu KNO₃ $4 \cdot 10^{-3}$ M ou $1.4 \cdot 10^{-3}$ M (milieux 3 et 5).

Alors que pour presque tous les milieux, le maximum polarographique enregistré se déforme et tend à disparaître lorsque la concentration des AF est supérieure à 11 mg/l, il disparaît déjà lorsque cette

dernière dépasse 7 mg/l en milieu KNO_3 $8 \cdot 10^{-3}$ M, pH 2.90 (milieu 6) ou NH_4OH 0.1 M (milieu 4).

A noter que Lucena-Conde et coll. (32) préconisent ce dernier milieu pour étudier le caractère suppressif de maximum polarographique des AF.

A titre indicatif, la constante S du Bleu de méthylène, qui est un fort supprimeur de maximum, est de $4.9 \cdot 10^4$ l/mole (78).

Cette valeur est à comparer avec celles qui ont été obtenues pour les AF en leur attribuant de façon arbitraire un poids moléculaire moyen de 1000.

2. 5. 4. Suppression du maximum de réduction de l'oxygène par des AF de provenances diverses

Cette étude n'a été faite que pour une partie des eaux analysées en polarographie AC; ces diverses eaux sont classées par valeur croissante de S dans le tableau XVI.

Eau n°	S (l/mole)	Eau n°	S (l/mole)
41a	$6.5 \cdot 10^4$	1	$1.18 \cdot 10^5$
50b	$8.8 \cdot 10^4$	50a	$1.19 \cdot 10^5$
24	$9.9 \cdot 10^4$	10	$1.24 \cdot 10^5$

Tableau XVI. Valeurs de S pour diverses eaux.

Milieu KNO_3 $1.4 \cdot 10^{-3}$ M , pH 2.85 .

Le classement de ces eaux n'est pas très différent que celui qui a été obtenu lors de l'expérience similaire en polarographie AC.

Mais il ne faut pas perdre de vue que :

- certains paramètres expérimentaux ont été modifiés (force ionique, température, temps de goutte)
- toutes les eaux analysées en polarographie AC ne l'ont pas été dans cette expérience
- la précision de la méthode de dosage des AF proposée dans cette partie ne permet guère de faire la distinction entre les propriétés d'adsorption des AF de l'eau du fleuve Zaïre, de la Mare aux Evées et de Messery (eaux n° 1, 50a, 10).

A ce sujet, cinq droites d'étalonnage effectuées successivement pour l'eau n° 50b ont donné une déviation standard de la valeur S de $\pm 3 \%$.

Nous pensons toutefois que les résultats de ces deux méthodes de détermination polarographique des AF doivent être concordants, bien qu'elles soient basées sur la mesure de paramètres différents.

2. 5. 5. Suppression par les AF du maximum de réduction de l'oxygène dans une solution saturée en oxygène

Le maximum polarographique de la vague de réduction de l'oxygène est très sensible à la présence des AF en solution puisqu'une concentration supérieure à 11 mg/l le supprime complètement.

En vue d'étendre le domaine de concentration dans lequel la méthode pourrait être appliquée, la solution à analyser a été saturée en oxygène.

Avec un débit d'oxygène pur de 7 ml/sec, le taux de saturation de la solution d'électrolyte KNO_3 $1.4 \cdot 10^{-3}$ M, pH 2.85, est atteint après un barbotage de 4 minutes. La hauteur du maximum de réduction de l'oxygène est alors stable et est quatre fois plus élevée

qu'au début de l'expérience; elle ne varie pas, qu'un courant d'oxygène soit maintenu sur la solution ou que la cuve soit ouverte, une fois le taux de saturation atteint. Par contre l'agitation de la solution avec un barreau aimanté est vivement déconseillée, la hauteur du maximum diminuant alors rapidement.

Le caractère suppressif des AF du maximum de réduction polarographique de l'oxygène a été ensuite étudié dans une solution saturée en oxygène et les résultats sont comparés avec ceux d'une solution saturée en air.

Conditions expérimentales :

a) Solution saturée en air.

Après chaque ajout du concentrat des AF, l'agitation magnétique est maintenue dans la solution pendant 30 secondes.

b) Solution saturée en oxygène.

Avant le début de l'expérience, un courant d'oxygène est maintenu dans la solution pendant 10 minutes (débit 7 ml/sec). Après chaque ajout du concentrat des AF, l'agitation est assurée par un barbotage d'oxygène pendant 1 minute avant d'enregistrer le polarogramme.

c) Force ionique des solutions KNO_3 $1,4 \cdot 10^{-3}$ M; pH 2.85

La figure 34 donne la diminution du maximum du courant de réduction de l'oxygène en fonction de la concentration des AF.

En saturant la solution en oxygène, cette diminution est linéaire entre 0 et 10 mg/l et peut être suivie jusque vers 40 mg/l, concentration limite pour doser les AF selon cette technique.

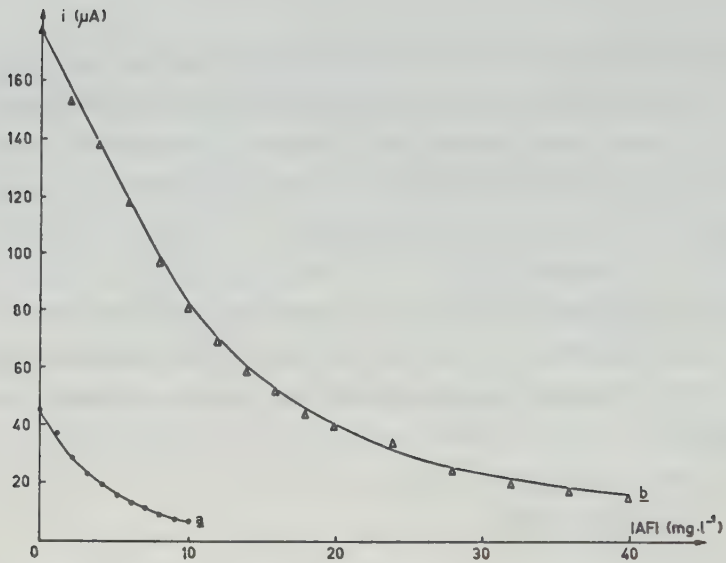


Figure 34 . Diminution du courant du maximum de réduction de l'oxygène en fonction de la concentration des AF.

- a) Solution saturée en air
- b) Solution saturée en oxygène

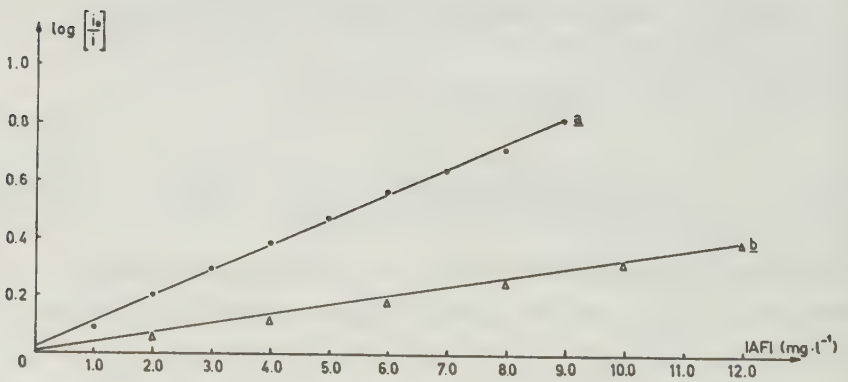


Figure 35 . Variation du $\log(i_0/i)$ en fonction de la concentration des AF

- a) Solution saturée en air
- b) Solution saturée en oxygène

La constante S, pente du graphique $\log(i_0/i) = f(|AF|)$ (cf. figure 35), vaut 0.088 (1/mg) pour la solution saturée en air et 0.032 (1/mg) pour la solution saturée en oxygène.

2.5.6. Conclusions

Le pouvoir suppressif du maximum de réduction de l'oxygène que possèdent les AF est intéressant pour déterminer de faibles concentrations en solution : le domaine d'analyse est compris entre 0.5 et 10 mg/l et peut être étendu jusqu'à 40 mg/l en saturant la solution en oxygène.

Cette méthode est plus rapide que les autres techniques polarographiques envisagées (pas de désoxygénation de la solution); en revanche, elle est plus sensible aux variations de pH et de force ionique.

2.6. Influence de la préconcentration des prélèvements d'eaux sur les propriétés d'adsorption des acides fulviques

La polarographie AC et la technique de la suppression du maximum polarographique de réduction de l'oxygène ont été appliquées à l'étude des propriétés d'adsorption des AF déterminées avant et après préconcentration des prélèvements d'eaux (cf. chapitre II, § 1). Les conditions expérimentales données au début des paragraphes 2.4. et 2.5. précédants ont été respectées. Les résultats pour trois prélèvements figurent dans le tableau XVII.

Eau n°	COT eau naturelle (mgr C/l)	COT eau concentrée (mg C/l)	Facteur de concentration	Polaro. AC pentes ($\mu A \cdot l/mg$)		Réduction O ₂ S (l/mg)	
				nat.	conc.	nat.	conc.
31b	6.9	37.8	8.8	- 0.356	- 0.421	0.287	0.313
32b	11.0	39.7	7.0	- 0.360	- 0.445	0.227	0.313
41b	18.4	57.9	3.8	- 0.354	- 0.371	0.295	0.354

Tableau XVII . Modifications des propriétés d'adsorption des AF à la suite de la préconcentration des eaux.

Remarques :

- Le facteur de concentration correspond au rapport du volume de l'eau naturelle sur celui de l'eau concentrée.
- Les valeurs données pour la polarographie AC sont les pentes, exprimées en ($\mu A \cdot l/mg$), des graphiques $i_c^{\max} = f(|AF|)$.
- Les valeurs données pour la réduction de l'oxygène sont les pentes, exprimées en (l/mg), des graphiques $\log(i_o/i) = f(|AF|)$.
- Les résultats obtenus pour les eaux naturelles sont donnés dans les colonnes "nat" et ceux pour les eaux concentrées dans les colonnes "conc".

Pour les deux techniques polarographiques et pour les trois prélèvements, les valeurs des pentes sont légèrement plus élevées pour les eaux concentrées que pour les eaux naturelles. On ne peut cependant pas affirmer que la préconcentration des prélèvements d'eaux modifie de façon évidente les propriétés d'adsorption des AF contenus dans ces eaux. Il est possible tout au plus que ce prétraitement favorise la formation d'aggrégats entraînant une certaine augmentation des propriétés d'adsorption des AF. Ces modifications structurales ne sont pas forcément réversibles, ou ne le sont que lentement, à la suite d'une dilution ultérieure.

3. Bilan

Parmi les techniques polarographiques appliquées, nous en avons retenu trois pour la détermination des substances humiques :

a) La polarographie du type Kalousek convient pour analyser des eaux dont la concentration en AF peut être élevée ($|AF| > 500$ mg/l). Elle est peu sensible à la réduction des protons et a déjà été utilisée pour la détermination de substances tensio-actives dans les eaux naturelles (72 - 74).

b) La polarographie AC est à retenir lorsque la concentration des AF est comprise entre 5 et quelques dizaines de milligrammes par litre. Grâce à l'ajustement de phase, il est possible de n'enregistrer que le courant capacitif en éliminant au maximum la composante faradaique du courant alternatif.

Compte tenu de la concentration des matières humiques et de la force ionique des eaux naturelles (53), l'application de cette technique au dosage des AF reste la plus générale, que le but de l'analyse soit qualitatif ou quantitatif.

c) La propriété des AF de supprimer le maximum polarographique de la vague de réduction de l'oxygène peut être exploitée si la concentration des AF en solution ne dépasse pas 10 mg/l, la limite inférieure étant d'environ 0,5 mg/l, et si la force ionique de la solution est comprise entre 10^{-3} et $5 \cdot 10^{-3}$ M.

En saturant la solution en oxygène, le domaine de concentration peut être étendu jusque vers 40 mg/l.

Il faut relever que le dosage polarographique des AF n'est pas sélectif dans la mesure où toute particule s'adsorbant sur l'électrode peut fausser les résultats (acides gras, détergents, hydrocarbures, etc). Cet inconvénient a été évité au maximum dans notre étude en ne prélevant que des eaux situées à l'écart de toute source de pollution humaine ou industrielle. Mais seule une étude appropriée permettrait

de mieux connaître les propriétés d'adsorption des autres particules importantes (p. ex. les silicates) rencontrées dans les eaux naturelles.

Quoique les propriétés d'adsorption des AF d'origines diverses sur l'électrode à gouttes de mercure soient comparables, les techniques polarographiques envisagées ne se prêtent pas à la détermination précise d'une solution de AF de concentration inconnue. Ces techniques permettent plutôt de suivre avec une bonne précision les variations de concentration des AF d'une eau quelconque, la teneur en matières organiques de cette dernière ayant été déterminée au début de l'expérience par une autre méthode (densité optique, COT, etc; cf chapitre I, § 2.1.).

Chapitre V : ADSORPTION DES ACIDES FULVIQUES SUR LA KAOLINITE

1. Introduction

Etant donné l'importance de l'interaction entre les substances humiques et les argiles (cf. chapitre I, § 3.4.), il nous a paru intéressant de tenter d'appliquer une méthode polarographique à l'étude de l'adsorption des AF sur la kaolinite. Nous avons choisi la méthode de la suppression du maximum polarographique de l'oxygène à cause de sa grande sensibilité à la présence de faibles concentrations de substances tensio-actives en solution.

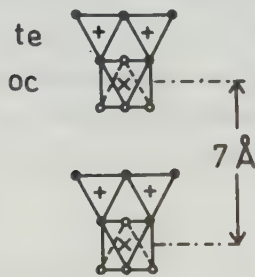
La kaolinite, de formule $2 \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est la plus pauvre des argiles en silice et ses propriétés colloïdales sont peu accentuées (80). La structure de feuillets qui la constituent est la plus simple, les feuillets étant à peu près fixes les uns par rapport aux autres et ne pouvant fixer ni eau ni cations dans leur intervalle. Cette structure est constituée par :

- une couche de tétraèdres de silice assemblés par leurs sommets par l'intermédiaire d'atomes d'oxygène, l'ensemble formant un réseau hexagonal. La formule de cette couche est $[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]^{-6}$.
- une couche d'octaèdres d'aluminium 4Al^{12+} , dite dioctaédrique (2 octaèdres sur 3 seulement étant occupés par un atome d'aluminium).

Les 6 charges de la couche tétraédrique équilibrent 6 charges positives de la couche octaédrique, les 6 autres charges positives étant équilibrées par 6 (OH^-) .

La kaolinite n'offrant aucune substitution d'atomes, elle ne présente des charges négatives libres qu'en bordure des feuillets, en particulier sur les zones de ruptures latérales des feuillets; elle ne peut pas fixer les ions et sa capacité d'échange est très faible.

La structure de la kaolinite est schématisée dans la figure 36 .



Si: +
Al: x

OH: •
O: •

te = couche tétraédrique
oc = " octaédrique

Figure 36 . Structure schématisée de la kaolinite.

2. Théorie

Les AF s'adsorbent sur les sites disponibles de la kaolinite selon l'équation :



où : S_1 = sites d'adsorption libres sur la kaolinite

AF_1 = acides fulviques libres

dont la constante à l'équilibre K est donnée par :

$$K = \frac{|S - AF|}{|S|_1 \cdot |AF|_1} \quad \underline{2}$$

En admettant que l'adsorption est du type de Langmuir, la constante K dépend du taux de recouvrement Θ (65) selon :

$$K = \frac{\Theta}{|AF|_1 (1 - \Theta)} \quad \underline{3}$$

L'équation 3 peut s'écrire également sous la forme

$$\begin{aligned} \Theta &= K \cdot |AF|_1 \cdot (1 - \Theta) \\ &= K \cdot |AF|_1 - K \cdot |AF|_1 \cdot \Theta \end{aligned} \quad \underline{3'}$$

Θ étant défini comme le rapport $\frac{\Gamma}{\Gamma_m}$ (cf. chapitre III, § 1.1.2.), nous avons :

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_m} = K \cdot |AF|_1 - K \cdot |AF|_1 \cdot \frac{\Gamma}{\Gamma_m} \quad \underline{4}$$

En divisant chaque membre de l'équation 4 par $K\Gamma$, nous obtenons :

$$\frac{1}{K\Gamma_m} = \frac{|AF|_1}{\Gamma} - \frac{|AF|_1}{\Gamma_m} \quad \underline{5}$$

L'équation 5 peut se mettre sous la forme

$$\frac{|AF|_1}{\Gamma} = \frac{|AF|_1}{\Gamma_m} + \frac{1}{K\Gamma_m} \quad \underline{5}$$

En remplaçant Γ par P_{ads} , soit le poids d'acides fulviques adsorbés par gramme de kaolinite et Γ_m par $P_{\text{ads}}^{\text{max}}$, soit le poids d'acides fulviques adsorbés par gramme de kaolinite à saturation, alors nous avons :

$$\frac{|\text{AF}|_1}{P_{\text{ads}}} = \frac{|\text{AF}|_1}{P_{\text{ads}}^{\text{max}}} + \frac{1}{K \cdot P_{\text{ads}}^{\text{max}}} \quad \underline{6}$$

Le graphique $\frac{|\text{AF}|_1}{P_{\text{ads}}}$ en fonction de $\frac{|\text{AF}|_1}{1}$ est une droite de pente $1/P_{\text{ads}}^{\text{max}}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{[K \cdot P_{\text{ads}}^{\text{max}}]}$.

La constante d'adsorption K est donnée par le rapport pente sur ordonnée à l'origine.

3. Conditions expérimentales

3.1. Pré-traitement de la kaolinite

La kaolinite est un produit Siegfried (Bulus alba Ph H VI). Elle est agitée pendant une nuit dans une solution de HCl 15 %. La solution est ensuite centrifugée à 8000 tours/minute pendant 15 minutes, puis la kaolinite est lavée à l'eau déminéralisée jusqu'à ce que la teneur du surnageant en fer et en chlorure soit négligeable (tests qualitatifs avec, respectivement, SCN^- et Ag^+). Ce résultat est atteint après 10 lavages et centrifugations successives; le pH du surnageant est alors compris entre 4.9 et 5.0. La kaolinite est finalement séchée à 70 °C. La surface moyenne, déterminée selon la méthode BET à l'EAWAG (Dübendorf), est d'environ 11 m²/gramme.

3.2. Solutions

- eau n° 50a (Mare aux Evées)
- force ionique KNO_3 $1.4 \cdot 10^{-3}$ M
- pH 2.85
- température 20 ± 0.5 °C

3.3. Mode opératoire

La quantité désirée de kaolinite est versée dans 60 ml de solution d'électrolyte de base (KNO_3 $1.4 \cdot 10^{-3}$ M) et agitée pendant 1 heure. Le pH de la solution (pH 2.85) reste stable au cours de cette période. L'ajout des AF dans la solution de kaolinite marque le début de l'étude d'adsorption ($t = 0$). Après un temps $t = X$. 5 ml de solution sont pipetés et centrifugés à 3200 tours/minute pendant 1 minute. L'enregistrement de la vague de réduction de l'oxygène, effectué dans le surnageant, a lieu à la fin de la centrifugation. L'intensité du courant du maximum polarographique mesuré dépend de la concentration des AF libres restés en solution.

Remarque : La détermination des ions Si^{4+} et Al^{3+} effectuée par absorption atomique sans flamme dans la solution d'électrolyte de base a permis de déceler une concentration de Si^{4+} de $6.4 \cdot 10^{-6}$ M et de Al^{3+} de $1.6 \cdot 10^{-5}$ M. Dans le surnageant de solutions de kaolinite n'ayant pas été en contact avec les AF et de concentrations croissantes (1 à 25 g/l), la concentration des ions Si^{4+} oscille autour de $5 \cdot 10^{-5}$ M et celle des ions Al^{3+} augmente progressivement jusqu'à $3.5 \cdot 10^{-5}$ M.

4. Résultats expérimentaux

La hauteur du maximum de réduction polarographique de l'oxygène dépend de la concentration des AF libres. Or, pour une concentration donnée, une diminution de cette hauteur est observée si l'enregistrement polarographique est effectué dans le surnageant d'une solution centrifugée de kaolinite. Cette diminution est d'autant plus importante que la concentration des AF est faible et celle de la kaolinite élevée. Par exemple, pour une concentration de AF de 0.5 mg/l, la hauteur du maximum enregistré dans le surnageant d'une solution de kaolinite 25 g/l est diminuée de près de 40 % par rapport à la hauteur du maximum enregistré dans le surnageant d'une solution de kaolinite 1 g/l. Dans les mêmes conditions, cette diminution est de l'ordre de 30 % pour une concentration de AF de 2.5 mg/l et oscille autour de 25 % pour les concentrations légèrement plus élevées.

Par conséquent, il est nécessaire de tracer une droite d'étalonnage $i = f(|AF|_1)$ en enregistrant le courant du maximum en fonction de la concentration des AF dans le surnageant de chaque solution de kaolinite.

Cette diminution observée peut être expliquée par une augmentation de la force ionique de la solution provenant d'un lavage incomplet de la kaolinite lors du pré-traitement.

4.1. Etude de l'adsorption en fonction du temps

Avant tout, il était indispensable d'avoir une idée de la vitesse avec laquelle les AF s'adsorbent sur la kaolinite dans les conditions expérimentales utilisées.

On observe que la hauteur du maximum polarographique^é de réduction de l'oxygène augmente entre le temps $t = 0$ (début de l'expérience) et au plus $t = 20$ minutes. Après cette période, la valeur du courant enregistré reste stable, ce qui signifie que la concentration des AF libres ne diminue plus. Si bien que l'équilibre d'adsorption des AF sur la kaolinite a été considéré comme atteint 20 minutes après le début de l'expérience.

La figure 37 représente la diminution de la concentration des AF libres en fonction du temps pour quelques concentrations de kaolinite, la concentration des AF totaux étant de 2.7 mg/l.

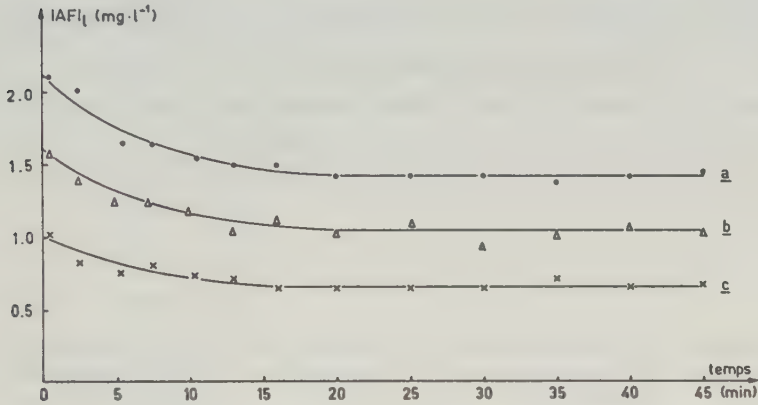


Figure 37 . Diminution de la concentration des AF libres en fonction du temps.

Concentration des AF totaux : 2.7 mg/l

Concentration de la kaolinite : a) 1 g/l b) 2 g/l
c) 4 g/l

Remarques : 1) Pour la même concentration des AF totaux mais pour des concentrations de kaolinite plus élevées, les courbes $IAF_l = f(\text{temps})$ se superposent sur la courbe c).

2) Pour des concentrations des AF totaux plus grandes, l'allure de ces courbes est comparable à celles qui sont présentées dans la

figure ci-dessus, la concentration des AF libres ne variant également plus après 20 minutes.

4.2. Etude de l'adsorption en fonction de la concentration de la kaolinite

Par la suite, 6 enregistrements polarographiques ont été faits entre 20 et 45 minutes après le début de l'expérience pour chaque concentration des AF totaux ou de kaolinite afin de connaître la concentration moyenne des AF libres et par là, le poids des AF adsorbés par gramme de kaolinite.

Cette étude a été faite pour des concentrations de AF totaux variant entre 1.2 et 9.2 mg/l et de kaolinite variant entre 1 et 25 g/l.

Le tableau XVIII donne le pourcentage d'adsorption maximale pour diverses concentrations des AF totaux et de kaolinite.

Concentration des AF totaux (mg/l)	Concentration minimale des AF libres (mg/l)	% maximum d'adsorption	Concentration min. de kaolinite pour ads. max. (g/l)
1.2	0.3	78.5	4.0
2.7	0.7	76.9	8.0
4.1	0.9	78.9	12.0
5.4	1.4	73.9	13.0
6.7	1.8	73.7	13.0
7.6	1.9	74.9	13.0
9.2	2.4	74.4	22.0

Tableau XVIII. Détermination du pourcentage d'adsorption maximale pour diverses concentrations des AF totaux et de kaolinite.

Remarque : La quatrième colonne du tableau indique la concentration minimale de kaolinite nécessaire pour atteindre le pallier dans la figure 38 , pallier correspondant à l'adsorption maximale.

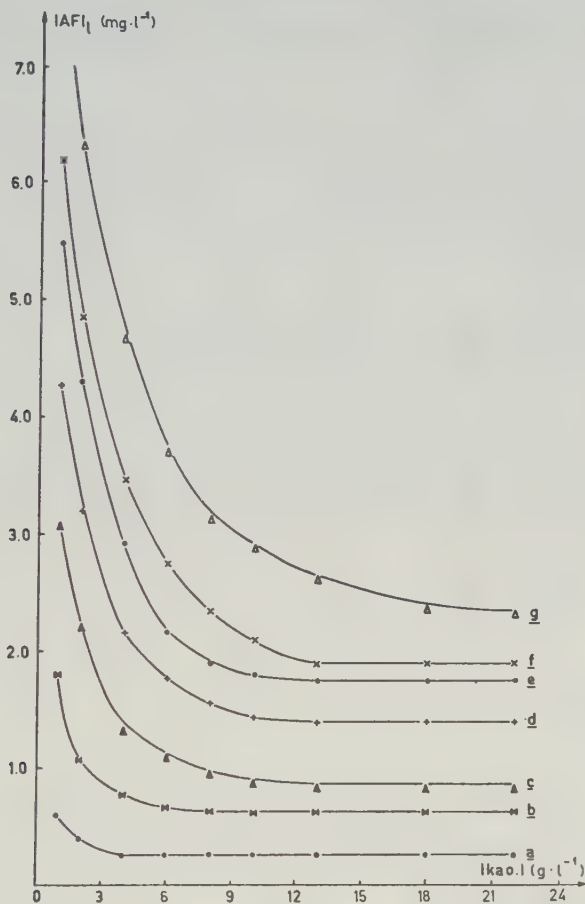


Figure 38 . Diminution de la concentration des AF libres en fonction de la concentration de la kaolinite.

Concentration des AF totaux :

- | | | | |
|-------------|-------------|-------------|-------------|
| a) 1.2 mg/l | b) 2.7 mg/l | c) 4.1 mg/l | d) 5.4 mg/l |
| e) 6.7 mg/l | f) 7.6 mg/l | g) 9.2 mg/l | |

Les isothermes d'adsorption sont présentés dans la figure 39 pour diverses concentrations de kaolinite.

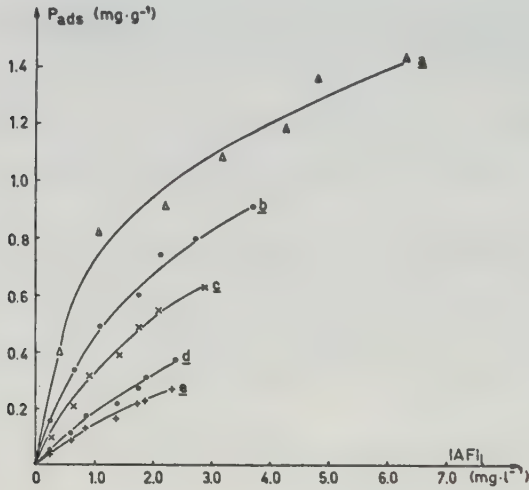


Figure 39 . Isothermes d'adsorption.

Concentrations de kaolinite :

a) 2 g/l b) 6 g/l c) 10 g/l d) 18 g/l e) 25 g/l

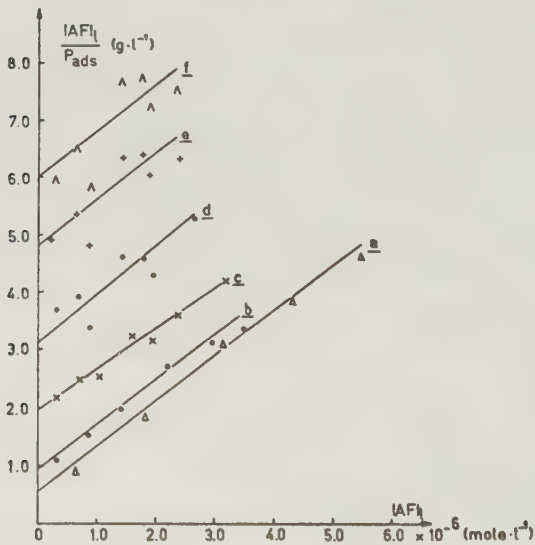


Figure 40 . Isothermes d'adsorption.

Concentrations de kaolinite :

a) 1 g/l b) 4 g/l c) 8 g/l d) 13 g/l e) 18 g/l
f) 22 g/l

La constante d'adsorption à l'équilibre K est tirée des isothermes d'adsorption présentés dans la figure 40. Les valeurs du logarithme de la constante sont regroupées dans le tableau XIX.

Comme pour les études d'adsorption des AF aux interfaces mercure/eau et air/eau, la constante K est exprimée en (l/mole).

Concentration de kaolinite (g/l)	log K (K exprimée en l/mole)	P_{ads}^{max} (mg/g)
1.0	6.1	1.3
2.0	6.0	1.4
4.0	5.9	1.3
6.0	5.7	1.4
8.0	5.5	1.5
10.0	5.5	1.4
13.0	5.3	1.5
18.0	5.2	1.5
22.0	5.1	1.3
25.0	5.1	1.1

Tableau XIX . Valeurs de log K et de P_{ads}^{max} en fonction de la concentration de kaolinite.

La valeur moyenne du poids maximum des AF adsorbés par gramme de kaolinite est de 1.4 mg/g ou de $1.4 \cdot 10^{-6}$ mole/g.

Comme la surface de la kaolinite est d'environ 11 m^2 par gramme, il y a $1.3 \cdot 10^{-7}$ mole de AF par m^2 de kaolinite, ce qui corres-

pond à une surface de $1280 \text{ \AA}^2$ par molécule.

La variation de la constante K en fonction de la concentration de kaolinite est présentée dans la figure 41 .

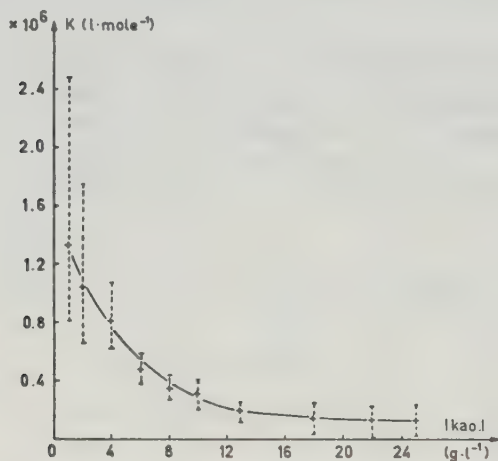


Figure 41 . Variation de la constante d'adsorption K en fonction de la concentration de kaolinite.

5. Discussion

Comme l'indiquent la figure 37 et le tableau XVIII, le pourcentage maximum d'adsorption des AF sur la kaolinite est relativement indépendant de la concentration totale des AF.

La figure 39 permet de constater que les isothermes d'adsorption n'atteignent jamais un pallier dans les conditions expérimentales où l'étude a été effectuée.

Même en tenant compte de la précision avec laquelle la constante K est déterminée (cf. figure 41), on observe une diminution sensible

de la valeur de cette dernière en fonction de la concentration de kaolinite. Cette diminution est avant tout liée au mode de détermination de la constante. En effet, l'ordonnée à l'origine de la figure 40 augmente avec la concentration de la kaolinite puisque, une fois que le pourcentage maximum d'adsorption est atteint, la concentration des AF libres est constante alors que P_{ads} , le poids des AF adsorbés par gramme de kaolinite, diminue.

Il faut souligner cependant que les logarithmes des constantes d'adsorption des AF à l'interface argile/eau sont plus grands que ceux des constantes d'adsorption aux interfaces mercure/eau et air/eau (cf. tableaux VI, VII, IX). Cette différence traduit une plus grande affinité des AF pour l'interface argile/eau et est aisément compréhensible à cause de la nature même des liaisons existant entre la kaolinite et les AF (cf. chapitre I, § 3.4.). Rappelons que les AF s'adsorbent sur les argiles par l'entremise de cations polyvalents et échangeables (Ca^{++} , Al^{+++} , Si^{4+} , p.ex.) présents à la surface de l'argile. La stabilité des complexes ainsi formés est plus ou moins grande et peut conduire parfois à la décomposition partielle de l'argile, les AF dissociant les cations échangeables de la particule minérale.

La surface occupée par une molécule d'acide fulvique à l'interface argile/eau (env. $1280 \text{ \AA}^2$) est très différente de celle qui a été trouvée à l'interface mercure/eau ($29 \text{ \AA}^2$) ou à l'interface air/eau ($118 \text{ \AA}^2$). Cette différence peut s'expliquer par le fait que les molécules de AF se déploient considérablement lors de l'adsorption sur la kaolinite à cause d'une affinité particulière pour cette argile. Cependant, il semble plus vraisemblable que cette surface des molécules de AF à l'interface argile/eau ne corresponde pas

à celle qui est effectivement occupée par une molécule, mais qu'elle représente la surface sur laquelle se trouve une seule molécule d'acide fulvique, la surface de cette dernière étant non précisée mais inférieure à $1280 \text{ \AA}^2$.

Cette étude de l'adsorption des AF sur la kaolinite ne constitue qu'une étape préliminaire. Par la suite, il serait intéressant d'établir les isothermes d'adsorption pour un milieu de même force ionique, mais en modifiant le pH ou la température de la solution. Etant donné que le maximum polarographique de réduction de l'oxygène disparaît lorsque la force ionique de la solution est supérieure à 10^{-2} M (cf. chapitre IV, § 2.5.2.b), la technique polarographique utilisée dans cette étude ne convient guère pour établir les isothermes d'adsorption pour des solutions de force ionique croissante. Nous proposons alors d'analyser les possibilités offertes par la polarographie AC. Cette méthode permettrait en outre d'étendre jusque vers 70 mg/l le domaine de concentration des AF totaux pour étudier l'adsorption de ces derniers sur la kaolinite.

RESUME

Au cours de ce travail, nous avons étudié l'accumulation à quelques interfaces des acides fulviques ainsi que leur détermination par plusieurs techniques polarographiques.

Tout d'abord, l'enregistrement des courbes courant - temps en polarographie normale a permis l'étude cinétique de l'adsorption des AF à l'interface mercure/eau. Les résultats semblent montrer que la vitesse d'adsorption constitue le phénomène limitatif de vitesse. Plus de 40 secondes sont nécessaires pour atteindre un état d'équilibre.

L'étude à l'équilibre a été faite à partir des courbes électrocapillaires. La constante d'adsorption à l'équilibre K est relativement indépendante de la valeur du potentiel de l'électrode, du pH de la solution et de la température entre 3° et 40° C à pH 2.85. Cette dernière observation souligne le caractère physique de l'adsorption. La surface spécifique d'une molécule augmente faiblement avec le pH à 25° C.

La similitude de nos résultats avec ceux d'une étude présentée par Mantoura et Riley, étude de l'adsorption des AF sur une résine, laisse supposer que l'adsorption des AF dépendrait essentiellement de la faculté de ceux-ci à repousser les molécules d'eau pour pénétrer parmi celles qui sont plus ou moins fortement orientées et situées juste à l'interface.

L'étude à l'équilibre de l'adsorption des AF à l'interface air/eau a été effectuée avec un tensiomètre de du Noüy. Comparativement aux résultats de l'étude à l'équilibre de l'adsorption des AF à

l'interface mercure/eau, la constante d'adsorption à l'interface air/eau est un peu plus faible, ce qui indique une moins grande affinité des AF pour cette dernière interface; sa valeur n'est également pas affectée par la température entre 12° et 38° C; la surface spécifique d'une molécule est notablement plus grande qu'à l'interface mercure/eau, ce qui laisse supposer que l'arrangement des molécules serait différent aux deux interfaces : à l'interface mercure/eau, les molécules du type planaire proposées par Schnitzer seraient disposées perpendiculairement par rapport à la surface de l'électrode, alors qu'à l'interface air/eau leur disposition serait horizontale par rapport à la surface de l'eau.

Nous avons montré ensuite que certaines méthodes polarographiques permettent de doser les AF malgré que ceux-ci ne soient pas réductibles sous leur forme naturelle à l'électrode.

La polarographie du type Kalousek a été retenue pour analyser des eaux dont la teneur en AF peut être élevée (concentration supérieure à 500 mg/l). La polarographie AC est intéressante lorsque la concentration des AF est comprise entre quelques milligrammes et 70 milligrammes par litre. Ces deux méthodes sont basées sur l'enregistrement de la variation du courant capacitif, variation résultant de l'adsorption des AF sur l'électrode à gouttes de mercure. Cette adsorption provoque également la suppression du maximum polarographique de la vague de réduction de l'oxygène; cette propriété permet le dosage des AF en solution si la concentration de ceux-ci est comprise entre 0,5 et 10 mg/l.

Finalement, une étude préliminaire de l'adsorption des AF sur la kaolinite a été entreprise, en utilisant la méthode de la suppression

du maximum polarographique de l'oxygène pour doser les acides fulviques libres. Les résultats indiquent que près de 75 % des acides fulviques totaux sont adsorbés sur la kaolinite et que la constante d'adsorption à l'équilibre est sensiblement plus élevée que celles qui ont été déterminées aux deux autres interfaces.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) M. Schnitzer et S.U. Khan, "Humic Substances in the Environment", Marcel Dekker, Inc., New York (1972).
- 2) D. Povoledo, H.L. Goltermann Ed. "Humic Substances", Wageningen, Center for Agricultural Publishing and Documentation, 1975.
- 3) J. Buffle, Techniques et Sciences Municipales, p. 3 - 10 (jan. 1977).
- 4) C. Steelink, J. Chem. Educ., 40, 379 (1963).
- 5) W. Flaig, "The Use of Isotopes in Soil Organic Matter Studies", International Atomic Energy Agency, Pergamon Press, New York (1966).
- 6) W. Flaig, Advances in Organic Geochemistry, Oxford, Pergamon Press, p. 49 - 67.
- 7) M.M. Kononova, "Soil Organic Matter, its Nature, its Role in Soil Formation and in Soil Fertility", 2nd Ed., Pergamon Press, Oxford (1966).
- 8) R.L. Wershaw, D.J. Pinckney, S.E. Booker, J. Research U.S. Geol. Survey, 5, 565 (1977).
- 9) J.S. Mortvedt, P.M. Giordano, W.L. Lindsay, "Micronutrients in Agriculture", Chap. 5, Soil Science Society of American Medicine (1972).
- 10) Y. Chen, M. Schnitzer, Soil Science, 125, 7 (1978).
- 11) J. Buffle, F.-L. Greter, W. Haerdi, Anal. Chem., 49, 216 (1977).
- 12) A.L. Wilson, J. Appl. Chem., 9, 501 (1959).
- 13) A.D. Semenov, I.N. Ivleva, V.G. Datsko, Hidrokhim. Materialy, 35, 161 (1963).
- 14) H. de Haan, Proc. Int. Meet. Humic Substances, Nieuwershuis, Puduc, Wageningen, p. 53 (1972).
- 15) K.H. Schweer, S.H. Eberle, H. Stoeber, Ber. Kernforschungsanlage Juelich, 11, 21 (1974).

- 16) O. Danneberg, K. Schaffer, *Bodenkultur*, 25, 360' (1974).
- 17) V. A. Generalova, *Gidrokhim. Materialy*, 60, 186 (1974).
- 18) I. Wagner, O. Hoyer, *Vom Wasser*, 45, 207 (1975).
- 19) R. Mantoura, J. Riley, *Anal. Chim. Acta*, 76, 97 (1975).
- 20) D. M. S. "UV Atlas of Organic Compounds", Butterworths (1966).
- 21) D. Sato, K. Kumada, *Soil Sci. Plant. Nutr.*, 13, 121 (1967).
- 22) A. L. Wilson, *J. Appl. Chem.*, 9, 510 (1959).
- 23) H. Klapper, R. Obenaus, K. H. Schmidt, *Wasserwirtsch. Wassertech.*, 10, 367 (1960).
- 24) R. Obenaus, *Schweiz. Z. Hydrol.*, 25, 9 (1963).
- 25) G. Varshal, *Gidrokhim. Materialy*, 59, 143 (1973).
- 26) U. Müller-Wegener, *Z. Pflanzenernährung. Bodenkul.*, 140, 563 (1977).
- 27) A. Berka, O. Prachar, V. Nemea, *Chem. Prum.*, 22, 557 (1972).
- 28) I. Irimescu, E. Teja, C. Laurescu, *Jena Rev.*, 15, 140 (1970).
- 29) I. M. Kolthoff, J. J. Lingane, "Polarography", London, p. 794 (1952).
- 30) D. S. Orlov, L. A. Vorob'eva, *Pochvovedenie*, 7, 50 (1969).
- 31) N. G. Zyrin, D. S. Orlov, "Physicochemical Methods of Examining Soils", *Izd. MGU*, p. 227 (1964).
- 32) F. Lucena-Conde, A. Gonzales-Crespo, 7th. Int. Congr. Soil Sci., Madison, Wis., 2, 59 (1960).
- 33) M. Tokuoka, J. Ruzicka, *Z. Pflanzenernähr. Düngung Bodenkult.*, 35A, 79 (1934).
- 34) A. F. Cody, S. R. Milliken, C. R. Kinney, *Anal. Chem.*, 27, 362 (1955).
- 35) S. A. Sil'chenko, R. N. Rubinshtein, L. N. Vasil'eva, *Zhur. Analiti. Khim.*, 28, 2465 (1972) .
- 36) S. Eberle, C. Hoesle, C. Krueckeberg, *Kernforschungszentrum Karlsruhe, KFK 1969 UF*, 44 (1974).

- 37) S. Eberle, C. Hoesle, O. Hoyer, C. Krueckeberg, Vom Wasser, 43, 359 (1974).
- 38) D. J. Greenland, Soils Fertil., 28, 521 (1965).
- 39) D. J. Greenland, Soils Fertil., 28, 415 (1965).
- 40) Ph. Duchaufour, "L'évolution des Sols", Ed. Masson et Cie, Paris, p. 13 (1968).
- 41) D. J. Greenland, Soil Science, 111, 34 (1971).
- 42) H. Van Olphen, "An Introduction to Clay Colloid Chemistry", John Wiley & Sons, (1977).
- 43) L. T. Evans, E. W. Russel, J. Soil Sci., 10, 119 (1959).
- 44) H. Kodama, M. Schnitzer, Trans. of the 10th Intern. Congress of Soil Science, Moscow, p. 51 (1974).
- 45) K. H. Tan, Soil Biol. Biochem., 8, 235 (1976).
- 46) S. K. Banerjee, J. Indian Chem. Soc., 53, 518 (1976).
- 47) M. Valla, A. Guckert, F. Jacquin, C. R. Acad. Sci., Paris, 264, 671 (série D) (1972).
- 48) B. K. G. Theng, Geoderma, 15, 243 (1976).
- 49) M. A. Rashid, D. E. Buckley, K. R. Robertson, Geoderma, 8, 11 (1972).
- 50) K. H. Tan, Soil Science, 120, 188 (1975).
- 51) M. Schnitzer, H. Kodama, Geoderma, 15, 381 (1976).
- 52) J. Buffle, P. Deladoey, W. Haerdi, Anal. Chim. Acta, sous presse.
- 53) J. Buffle, P. Deladoey, W. Haerdi, sous presse.
- 54) D. C. Grahame, Chem. Rev., 41, 441 (1947).
- 55) B. E. Conway, "Theory and Principle of Electrode Processes", The Ronald Press Cy., N. Y. (1965).
- 56) M. A. V. Devanathan, B. Tilak, Chem. Rev., 65, 635 (1965).
- 57) M. A. V. Devanathan, J. O'M. Bockris, K. Muller, Proc. Roy. Soc., London, A274, 55 (1963).

- 58) J. Heyrovsky, J. Kuta., "Principles of Polarography", Publishing House of Czechoslovak Academy of Sciences, Prague (1965).
a) Chapitre XVI
b) Chapitre I
- 59) R. Brdicka, Chem. Listy, 38, 252 (1944). (voir aussi réf. 58a).
- 60) J. Weber, J. Koutecky, Coll. Czech. Chem. Commun., 25, 2993 (1960).
- 61) G. Gouy, Ann. chim. phys., 29, 145 (1903).
Ibid., 8, 291 (1906).
- 62) G. Lippmann, Ann. chim. phys., 5, 494 (1875).
- 63) B. Conway, L. Gordon, J. Electroanal. Chem., 15, 7 (1967).
- 64) B. Kucera, Ann. Physik, 11, 529 (1903).
Ibid., 11, 698 (1903).
- 65) A.W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces", John Wiley & Sons (3rd Ed.), Chapitre XIV, p. 552.
Voir également référence 58 a).
- 66) S. Trasatti, J. Electroanal. Chem., 53, 335 (1974).
- 67) D.J. Shaw, "Introduction to Colloid and Surface Chemistry", London, Butterworths, p. 61 (1970).
- 68) M. Schnitzer, dans "Organic Compounds in Aquatic Environments", Ed. by S. Faust and J. Hunter, Marcel Dekker, Inc. New York (1971), Chapitre 13, p. 302.
- 69) G.C. Barker, A.W. Gardner, Z. Anal. Chem., 173, 79 (1960).
- 70) M. Kalousek, Coll. Czech. Chem. Commun., 13, 105 (1948).
- 71) M. Heyrovsky, Coll. Czech. Chem. Commun., 26, 3164 (1961).
- 72) B. Cosovic, M. Branica, J. Electroanal. Chem., 46, 63 (1973).
- 73) Z. Kozarac, B. Cosovic, M. Branica, J. Electroanal. Chem., 68, 75 (1976).
- 74) V. Kusic, B. Kosovic, M. Branica, J. Electroanal. Chem., 78, 113 (1977).
- 75) H. Matsuda, Z. Electrochemie, 62, 977 (1958).

- 76) D.E. Smith, dans "Electroanalytical Chemistry", A.J. Bard, Editor, Marcel Dekker Inc., New York (1966).
- 77) A.M. Bond, Anal. Chem., 44, 315 (1972).
- 78) O.H. Müller, "The Polarographic Method of Analysis", published by the Chemical Education Publishing Co., Easton, Pa., p. 56 (1956).
- 79) J. Heyrovsky, P. Zuman in "Practical Polarography", Academic Press, London and New York, p. 162 (1968).
- 80) Ph. Duchaufour, "Précis de Pédologie", Masson et Cie (1970).
- 81) J. Malleval, "Les agents complexants naturels des Eaux", Thèse n° 451, Université P. Sabatier de Toulouse (1974).

